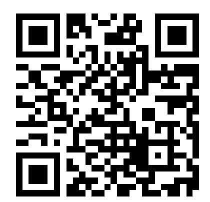



Stanford University Libraries
3 6105 000 687 801







Zeitschrift für Physik

Herausgegeben von der

Deutschen Physikalischen Gesellschaft

als Ergänzung zu ihren Verhandlungen

unter der Redaktion von

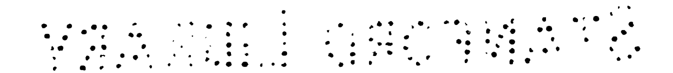
Karl Scheel

Zweiter Band

(Ausgegeben Juni-September 1920)

Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig

1920



Inhalt.

Zeitschrift für Physik

Herausgegeben von der
Deutschen Physikalischen Gesellschaft
als Ergänzung zu ihren „Verhandlungen"

2. Band, 1. Heft **1920**

Über einen neuen Effekt der Strahlung.

Von **Fritz Weigert.**

(IV. Mitteilung.) Mit acht Abbildungen.

[Vorgetragen [1]) in der Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft in Halle am 23. April 1920.]

(Eingegangen am 12. April 1920.)

Einleitung.

§ 19. Vor kurzem [2]) wurde die neue Beobachtung beschrieben, daß linear polarisiertes Licht in einigen lichtempfindlichen Schichten eine spezifische, von natürlichem Licht verschiedene Wirkung ausübt. Die Schichten werden doppelbrechend und dichroitisch. Die ausgezeichneten Richtungen liegen in den Schnittlinien, welche die Schwingungsebenen der elektrischen und magnetischen Vektoren der erregenden Strahlung mit der Schicht bildeten. Diese Richtungen, welche im folgenden als die *e*-Richtung und die *m*-Richtung bezeichnet werden sollen und welche sich dauernd in der Schicht markieren, stellen demnach das photographische Abbild der betreffenden Richtungen der erregenden Strahlung dar.

Der neu aufgefundene Strahlungseffekt erlaubt also, die Polarisationsebene zu photographieren und er gibt eine neue Möglichkeit, isotrope Medien accidentell doppelbrechend zu machen. Die genaue Diskussion des Beobachtungsmaterials läßt eine chemische Deutung für diese Wirkung der polarisierten Strahlung sehr unwahrscheinlich erscheinen. Dagegen ist es möglich, sich ein Bild von den Vorgängen in den Schichten zu machen, wenn man eine gerichtete mechanische Wirkung der polarisierten Strahlung annimmt, so daß die durch Licht bewirkte accidentelle Anisotropie zurückgeführt wird auf die bekannten Veränderungen, welchen einseitiger

---

[1]) Die Diskussion über den Vortrag erscheint in der ZS. f. Elektrochem., Heft 13/14.

[2]) F. Weigert, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 479, 615, 623, 1919. Die Abschnitte werden im Anschluß an die früheren Mitteilungen weitergezählt.

Druck oder Zug in isotropen Objekten hervorruft. Für diese neue Lichtwirkung, welche ohne bevorzugte Richtung auch durch natürliche Strahlung ausgeübt wird, wurde die Bezeichnung „photokinetisch“ vorgeschlagen.

Da ein direkter eindeutiger Nachweis der mechanischen Wirkungen des Lichtes noch nicht vorliegt, ist es notwendig, die neue Erscheinung zunächst genau zu studieren, um daraus dann indirekt auf ihre Ursachen zu schließen.

In den letzten Monaten konnte nun unter Anwendung von verbesserten Arbeitsmethoden die Kenntnis der Veränderungen, welche die polarisierte Strahlung bewirkt, weitgehend gefördert werden. In einer Reihe von Mitteilungen soll an anderen Stellen darüber berichtet werden, während hier nur ein allgemeiner Überblick über die neu aufgefundenen Tatsachen gegeben werden soll.

Als Material bei den neuen Versuchen erwiesen sich Chlorsilber-Gelatineschichten sehr geeignet, welche im Licht blaurot anliefen und dann ausgewaschen wurden. Man hatte dann in der Schicht nur unverändertes Chlorsilber und die Adsorptionsverbindung von metallischem Silber mit Chlorsilber, welche als Photochlorid bezeichnet wird. Die Versuche zeigten, daß in diesen Systemen Nebenreaktionen, welche nicht direkt mit der Lichtwirkung verbunden sind, nur in untergeordnetem Maße stattfinden, was bei den Farbstoffschichten, welche nach den früheren Mitteilungen auch den Effekt zeigen, nicht der Fall ist. Neben der Auffindung dieses günstigen Objektes trug die Verwendung einer sehr empfindlichen quantitativen Untersuchungsmethode besonders dazu bei, einen weitgehenden Einblick in die Erscheinungen zu vermitteln.

Wie stark die durch die polarisierte Strahlung auf diesen Schichten erzeugten dichroitischen Effekte sind, geht aus der Fig. 1 hervor. Sie enthält vier in verschiedener Weise belichtete Felder, welche in der obersten Reihe mit natürlichem, in der zweiten mit senkrecht und in der dritten Reihe mit horizontal polarisiertem Licht abphotographiert worden sind. Feld 1 ist links mit horizontal, rechts mit vertikal polarisiertem roten Licht, Feld 2 nur mit vertikal, Feld 3 nur mit horizontal polarisiertem Licht erregt worden. Bei Feld 4 endlich passierte die senkrecht polarisierte rote Strahlung einen in Diagonalstellung über der lichtempfindlichen Schicht angebrachten Quarzkeil.

Während nun in der ersten Reihe die Abbildungen der vier Felder vollkommen gleich sind, treten bei Verwendung von polarisiertem Licht charakteristische Unterschiede auf. Wenn die Polarisationsebene bei der Erregung und bei der Aufnahme übereinstimmen,

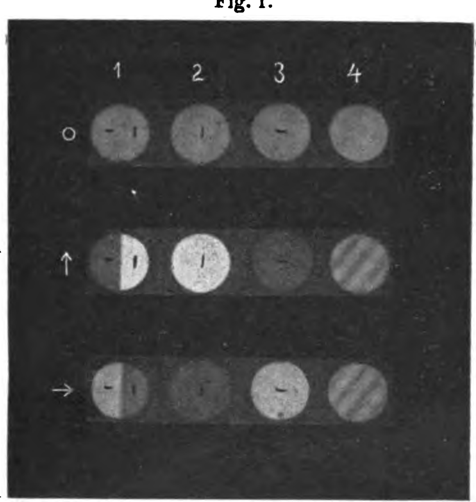


erscheint das betreffende Feld hell, im umgekehrten Fall dunkel. Im Feld 4 erscheinen eine Anzahl von hellen und dunklen Interferenzstreifen, welche in der zweiten und dritten Reihe ihre Plätze vertauscht haben.

Der Transversaleffekt.

§ 20. Es war von erheblichem Interesse zu erfahren, in welcher Richtung in den anisotrop gewordenen Schichten der ordentliche und der außerordentliche Strahl schwingt. Dies wurde durch eine Transversalbeobachtung nachgewiesen. Hierzu wurde eine feucht erstarrte Photochlorid-Gelatineemulsion in einer 1,5 mm dicken Schicht von der

Fig. 1.



schmalen Kante aus belichtet und normal zur Schichtebene beobachtet. Es wurde nur dann Dichroismus und Anisotropie festgestellt, wenn der elektrische Vektor der erregenden Strahlung in der Schichtebene lag, dagegen erschien die Schicht isotrop, wenn der elektrische Vektor normal zur Schichtebene und in der Beobachtungsrichtung schwang.

Die optische Achse der durch das Licht entstandenen anisotropen Gebilde liegt in der Richtung des elektrischen Vektors der erregenden Strahlung. Denn auch einachsige Kristalle erscheinen isotrop, wenn die optische Achse in der Beobachtungsrichtung liegt. Der außerordentliche Strahl schwingt also in der e-Richtung und der ordentliche in der m-Richtung[1]).

[1]) Nur in diesem einfachsten Fall mit feuchten Schichten werden die Objekte optisch einachsig. In feuchten Schichten lagert sich der neue Effekt

Dasselbe Resultat konnte, natürlich in etwas weniger reiner Weise, erhalten werden, wenn eine gewöhnliche trockene Photochloridschicht streifend von linear polarisierter Strahlung getroffen wurde. Die Anisotropie bei der Beobachtung normal zur Schichtebene war um so stärker, je größer die Amplitude der Projektion des elektrischen Vektors in der Schichtebene war.

§ 21. Beim seitlichen oder streifenden Einfall von natürlichem Licht bilden die Projektionen der sämtlichen elektrischen Vektoren in der Schichtebene eine mehr oder weniger gestreckte Ellipse, deren große Achse senkrecht zur Richtung der einfallenden Strahlung liegt. Eine Photochloridschicht wird daher auch beim seitlichen Einfall von natürlichem Licht anisotrop, und zwar liegt die optische Achse senkrecht zur Strahlrichtung.

Die gerichteten Wirkungen des natürlichen Lichtes bei seitlicher Beobachtung stellen den neuen Effekt in Parallele zum Tyndallphänomen, zur Resonanzstrahlung und in gewisser Weise auch zum selektiven Photoeffekt.

Quantitative Untersuchungen.

§ 22. Sehr merkwürdige Resultate ergaben sich, als die Wirkungen des polarisierten Lichtes in den Photochloridschichten quantitativ untersucht wurden. Es ändern sich durch die Bestrahlung die Absorptionsverhältnisse in der Schicht für die verschiedenen Farben, und außerdem wird das Medium dichroitisch und doppelbrechend. Zur Messung der Absorption wurde ein Spektralphotometer nach König-Martens, zur Bestimmung des Dichroismus und der Doppelbrechung ein sehr empfindliches Dichrometer und ein Babinetkompensator verwendet. Die Beschreibung der dichrometrischen Meßmethode soll bei der ausführlichen Mitteilung der Ergebnisse [1]) erfolgen.

Die Messungen wurden an verschieden dunklen Schichten ausgeführt, welche mit rotem, gelbem, grünem oder blauem Licht erregt waren. Die dadurch bewirkten Veränderungen wurden dann im gelben, grünen und blauen monochromatischen Licht des Quecksilberbogens und in dem durch ein dunkles Rotglas filtrierten Licht einer Nitralampe untersucht. Die Lichtintensität bei der Erregung wurde noch nicht variiert, dagegen wurden die Eigenschaften der Schichten bei zunehmender Bestrahlungsdauer verfolgt. Es ergaben sich durch diese Untersuchungsart sehr interessante Beziehungen zwischen den

---

über eine schon vorhandene accidentelle Anisotropie der gespannten Haut, so daß optisch zweiachsige Systeme entstehen.

[1]) In den Annalen der Physik.

Erregungsfarben und den Beobachtungs- oder Meßfarben für die verschiedenen neuen Eigenschaften der Schicht, die sich am einfachsten graphisch wiedergeben lassen.

Die Gesamtabsorption.

§ 23. In den früheren Untersuchungen über die Farbenanpassung der Photochloride wurde immer nur die mehr oder weniger gute Annäherung der Schichtfarbe an die Erregungsfarbe beobachtet [1]). Die Verwendung der Photochlorid-Gelatineschichten auf durchsichtiger Unterlage ermöglichte eine spektrophotometrische Untersuchung ihrer Veränderung durch farbiges natürliches Licht. Dabei erwies sich die von Wiener angenommene Ursache für die Farbenanpassung, daß die Schicht selektiv in der Erregungsfarbe ausbleicht, in allen Fällen bestätigt. Daneben wurde aber die neue Beobachtung gemacht, daß gleichzeitig in den Spektralgebieten, welche in der Erregungsfarbe nicht enthalten sind, die man kurz als „erregungsfremde" Farben bezeichnen kann, eine selektive Absorptionsverstärkung erfolgt.

Dies geht besonders deutlich aus der folgenden Tabelle hervor. Dieselbe enthält das Verhältnis der Extinktion einer Schichtstelle nach und vor der Erregung mit einer bestimmten Farbe in den verschiedenen Meßfarben. Der Bruch E_n/E_v ist dann kleiner als 1, wenn eine Ausbleichung, und größer als 1, wenn eine Absorptionsverstärkung stattgefunden hat [2]).

Meßfarben	Erregungsfarben		
	Orange	Grün	Blau
Gelb	0,896	1,102	1,283
Grün . . .	1,033	0,936	1,112
Blau	1,182	1,069	0,945

Es geht aus der Tabelle hervor, daß immer, wenn Erregungs- und Meßfarbe übereinstimmen, eine Aufhellung, im anderen Falle eine Verdunkelung stattfindet. Dasselbe Resultat konnte direkt beobachtet werden, wenn die mit einer Farbe erregte Schichtstelle hinter demselben oder den anderen Farbfiltern betrachtet wurde. Im ersten Falle erschien sie heller, im zweiten Falle dunkler als der Grund.

Es findet also in den Photochloridschichten eine Absorptionsverschiebung statt, durch welche gewissermaßen

[1]) Vgl. die Zitate auf S. 479 der ersten Mitteilung.

[2]) Quantitativ sind die einzelnen Werte nicht vergleichbar, da sie sich auf verschiedene Schichten beziehen.

die **Absorption aus dem Spektralgebiet der Erregungsfarbe nach benachbarten Spektralgebieten fortgedrückt wird.** Die Farbenanpassung ist also im Prinzip viel idealer, als sie nach der selektiven Ausbleichauffassung zu erwarten war, da die Erregungsfarbe sich nicht nur selbst einen Durchgang durch die absorbierende Schicht bahnt, sondern auch gleichzeitig fremden Farben den Durchgang erschwert. Daß in der Praxis die Farbenwiedergabe ungenau ist, liegt daran, daß die Schicht schon vor der farbigen Erregung eine Eigenfarbe besitzt und nicht neutral grau ist.

Der Dichroismus.

§ 24. Die beschriebene Absorptionsverschiebung findet sich nun als eine dichroitische Verschiebung wieder, wenn man die Schichten nicht mit natürlichem, sondern mit linear polarisiertem Licht bestrahlt. Um die Erscheinungen beschreiben zu können, soll eine Bezeichnungsweise für den Dichroismus eingeführt werden. Allgemein bezeichnet man ein Objekt als dichroitisch, wenn es für zwei senkrecht zueinander polarisierte Lichtstrahlen ein qualitativ verschiedenes Absorptionsspektrum besitzt. Quantitativ läßt sich der Dichroismus bestimmen, wenn man das Verhältnis der Intensitäten bestimmt, welche die beiden bevorzugten Lichtschwingungen nach dem Austritt aus dem dichroitischen Objekt besitzen, und dieses Verhältnis über das ganze Spektrum verfolgt.

Die Messungen haben ergeben, daß diese spektrale Veränderlichkeit des Absorptionsverhältnisses sich weniger einfach darstellen läßt, als die Veränderung des Absorptionsverhältnisses für eine bestimmte Farbe mit der Erregungsdauer. Als quantitatives Maß für den Dichroismus soll im folgenden der Logarithmus dieses Intensitätsverhältnisses gewählt werden, weil dieser in einfacherer Beziehung zu den absorbierenden Teilchen steht als das Verhältnis selbst. Wenn I_e und I_m die Intensitäten der in der e-Richtung und in der m-Richtung schwingenden Strahlen sind, ist $\log I_e/I_m$ positiv, wenn der außerordentliche, in der e-Richtung schwingende Strahl weniger geschwächt wird, als der ordentliche. Dieser Fall, welcher früher ausschließlich beobachtet wurde, soll als der **normale Effekt**[1]), der umgekehrte Fall des negativen Dichroismus, bei dem der in der e-Richtung schwingende Strahl stärker absorbiert wird, als **inverser Effekt** bezeichnet werden.

[1]) Die Felder der Fig. 1 zeigen den normalen Effekt, also Aufhellung, wenn die Polarisationsebenen bei der Erregung und Beobachtung übereinstimmen.



Als einfachstes Beispiel für die dichroitischen Veränderungen mit der Erregungsdauer sei zunächst die Wirkung von polarisierter Roterregung beschrieben. Wie aus den Diagrammen 2 und 3 und 7

Fig. 2.

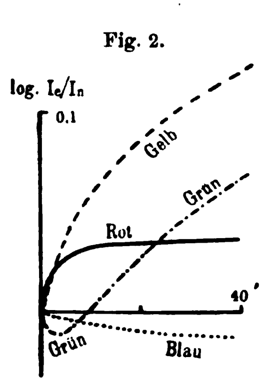
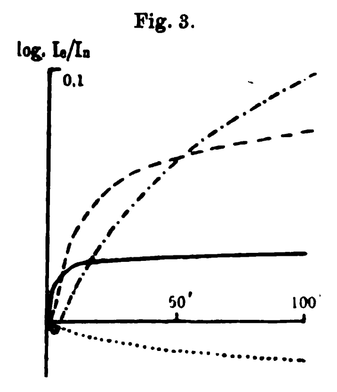
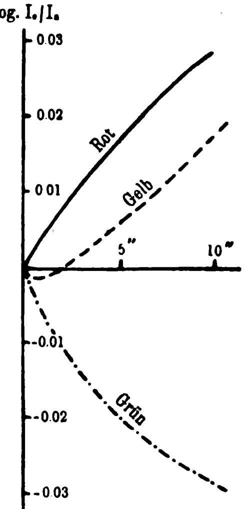


Fig. 3.



links, in denen auf der Abszisse die Erregungsdauer und auf der Ordinate der log I_e/I_m abgetragen ist, hervorgeht, steigt der Dichroismus für Rot sofort mit dem Beginn der Erregung steil an und erreicht bald einen Sättigungszustand. Die Kurve für Gelb setzt S-förmig ein, um dann die Rotkurve zu schneiden; die Grünkurve ist zuerst negativ, geht dann steil zu positiven Werten über und kann sogar, wie aus Fig. 3 hervorgeht, die Gelbkurve schneiden; die Blaukurve endlich bleibt dauernd negativ. Dieses Kurvenbild ist für Roterregung durchaus typisch. Während die Rotkurve ausgesprochen positiv ist, zeigt die Grünkurve durch ihr erstes negatives Stück und die Gelbkurve durch ihren S-förmigen Anfang, daß hier ein anfänglicher inverser Effekt bald durch einen normalen abgelöst wird. Im Blau endlich ist der Effekt immer invers.

Fig. 4.

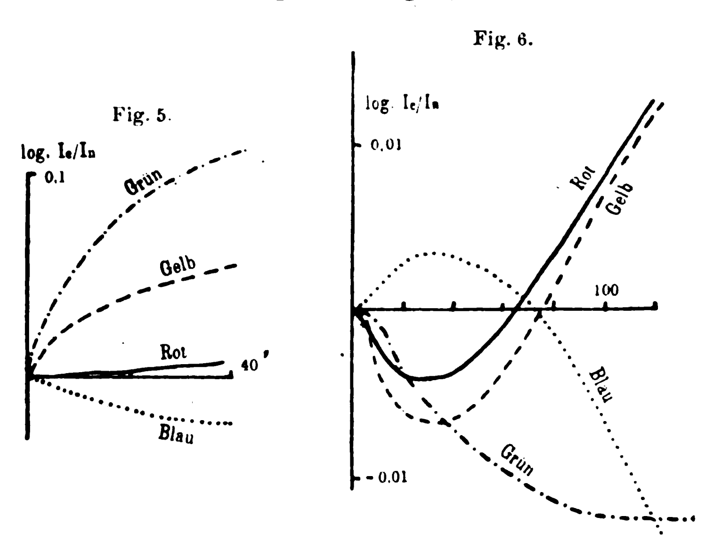


Daß im Gelb der Effekt in den ersten Stadien der Erregung tatsächlich invers ist, geht deutlich aus Fig. 4 hervor, die den Verlauf bei sehr kurzen Belichtungsdauern in größerem Maßstabe darstellt. Es konnten schon deutlich meßbare dichroitische Veränderungen bei Erregungsdauern von etwa $^1/_{50}$ Sekunden[1]) beobachtet werden. Nur die Rotkurve

[1]) Mit Bogenlampenlicht. Nähere Einzelheiten über die Versuchsanordnung vgl. die später erscheinende Mitteilung in den Annalen.

bewegt sich sofort nach positiven Werten, während die Gelb- und Grünkurven zuerst negativ sind. Für Gelb findet aber der Übergang zu positiven Werten schon nach zwei Sekunden statt. Bei längeren Beobachtungsintervallen erscheint die Gelbkurve daher in der *S*-förmigen Gestalt (Fig. 2, 3, 7).

In den Fig. 5 u. 6 ist der typische Verlauf des Dichroismus in den verschiedenen Meßfarben für Grün- und Blauerregung eingetragen [1]). Das Kurvenbild unterscheidet sich charakteristisch von dem bei Roterregung. Die Meßkurve der Erregungsfarbe, also Grün oder Blau, steigt im Anfang der Erregung am steilsten an, wie in



den Fig. 2 bis 4 das Rot. Bei Blauerregung sind gleichzeitig alle erregungsfremden Farben zunächst invers, bei Grünerregung deutet sich der anfängliche inverse Effekt im Rot und Gelb nur durch die *S*-Krümmung der betreffenden Kurven an, im Blau ist er wirklich meßbar. Im weiteren Verlauf der Erregung treten besonders im Blau für alle Meßfarben charakteristische Umkehrungen ein, welche die einfacheren anfänglichen Effekte verwischen. Die Aufklärung dieser Komplikationen, welche auffallend den bekannten photographischen Umkehrungserscheinungen und der Solarisation ähneln, muß der weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

---

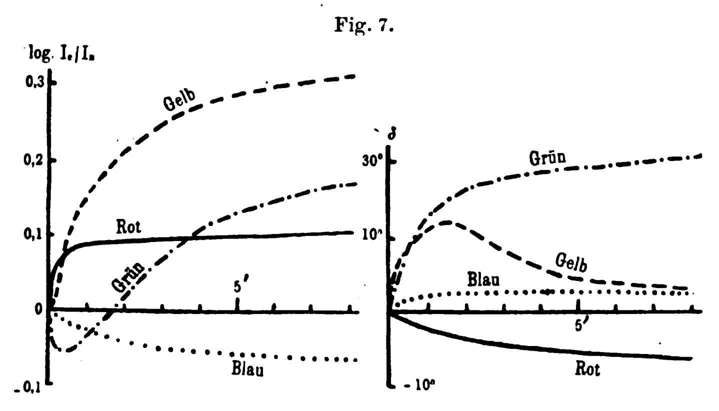
[1]) Der Maßstab von Fig. 5 ist derselbe wie von Fig. 2, von Fig. 6 für die Abszisse einhalbmal und für die Ordinate achtmal so groß, entsprechend der geringeren Lichtempfindlichkeit bei Blauerregung.

Ganz allgemein kann man auf Grund der quantitativen Messung des Dichroismus den Satz aufstellen, daß der erste dichroitische Effekt bei kurzen (und wahrscheinlich auch bei schwachen) polarisierten Belichtungen mit einer bestimmten Farbe in der Erregungsfarbe normal ist, in allen erregungsfremden Farben aber invers. Diese einfache Regel verliert bei stärkeren Erregungen durch Umkehrungserscheinungen teilweise ihre Gültigkeit.

Die Doppelbrechung.

§ 25. Die bisherigen Messungen der Doppelbrechung der polarisiert erregten Photochloridschichten wurden noch nicht mit der letzten erreichbaren Genauigkeit ausgeführt, die durch die neuen Halbschattenmeßmethoden ermöglicht wird[1]). Da die gerichteten Wirkungen der linear polarisierten Strahlung vom langwelligen nach

Fig. 7.



dem kurzwelligen Spektralgebiet abnehmen, konnten nur bei Rot- und Grünerregung sicher nachweisbare Veränderungen festgestellt werden, die in den Fig. 7 u. 8 graphisch wiedergegeben sind. Diese enthalten gleichzeitig den Verlauf des Dichroismus der betreffenden Schichten. In dem Figurenteil, welcher den Verlauf der Doppelbrechung darstellt, ist auf der Ordinate die Phasenverzögerung δ in Graden aufgetragen. Zur Bestimmung des Vorzeichens, also des „Charakters" der Doppelbrechung, wurde von dem im § 20 mitgeteilten Beweis Gebrauch gemacht, daß der außerordentliche Strahl in der e-Richtung schwingt.

---

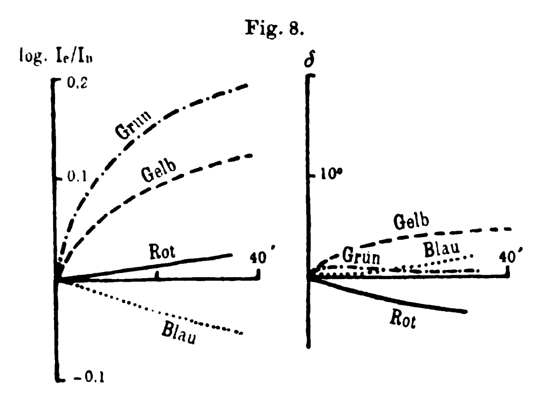
[1]) Vgl. Bergholm, Ann. d. Phys. (4) **44**, 1053, 1914. Mit Literatur über die Methoden von Brace u. A.



Besonders für die Roterregung sind die Veränderungen der Doppelbrechung in den vier Meßfarben mit der Zeit sehr charakteristisch. Ihr Verlauf ist aber nicht parallel mit dem Dichroismus. Im Beginn der Erregung ist die Doppelbrechung für Rot negativ, für alle anderen Farben positiv. Für Gelb tritt dann nach längerer Belichtungsdauer eine Umkehr ein, und in einigen Fällen wurden auch negative Werte erhalten. Für Grün setzt nach sehr viel längerer Zeit auch eine Tendenz zur Negativierung ein, für Blau steigt die Doppelbrechung dauernd zu positiveren Werten an. Es geht aus dem Vergleich der beiden Figurenteile hervor, daß die Umkehrungen für den Dichroismus und die Doppelbrechung zu ganz verschiedenen Zeiten eintreten, so daß die beiden Wirkungen nicht ohne weiteres in Beziehung gesetzt werden können.

Über den Zusammenhang zwischen Doppelbrechung und Dichroismus existiert in der Kristallphysik nur die qualitative Babinetsche

Fig. 8.



Regel, nach welcher in vielen Fällen der stärker gebrochene Strahl auch der stärker absorbierte ist[1]). In der § 24 vorgeschlagenen Bezeichnungweise für den Dichroismus würde demnach eine positive Doppelbrechung mit einem negativen Dichroismus zusammengehören, und umgekehrt. Bei Roterregung ist die Babinetsche Regel nur für die Meßfarben Rot und Blau erfüllt, für Gelb erst nach längerer Bestrahlungsdauer und für Grün innerhalb der Versuchsdauer überhaupt nicht.

Die Fig. 8, welche die Verhältnisse bei Grünerregung darstellt, zeigt, daß die beiden Wirkungen auch hier nur in einem losen Zusammenhang miteinander stehen. Die Anisotropie ist viel schwächer als bei Roterregung. Während aber dort im Grün mit einem starken

[1]) Vgl. Kayser, Spektroskopie III, S. 136.

Dichroismus eine sehr starke Doppelbrechung verbunden ist, ist dies bei Grünerregung nicht der Fall. Die Babinetsche Regel ist auch hier nur für die Meßfarben Rot und Blau erfüllt. Für Grün scheint sie mit der Zeit gültig zu werden.

Die Nachwirkungen im Dunkeln.

§ 26. Beide bisher beschriebene Eigenschaften der Schichten, der Dichroismus und die Doppelbrechung bleiben nach dem Aufhören der Erregung nicht ganz konstant. Die Veränderungen sind aber erst nach Verlauf von Stunden oder Tagen merklich. Ein gesetzmäßiger Verlauf dieser Nachwirkungen ist noch nicht zu erkennen. Sie liegen je nach der Erregungs- und Meßfarbe im Sinne einer Verstärkung oder Abschwächung der Effekte, und auch Umkehrungen der Vorzeichen wurden beobachtet. Die experimentelle Untersuchung dieser Erscheinungen muß auch die Temperatur und den Feuchtigkeitsgehalt der Gelatineschichten, sowie noch eine Reihe anderer Faktoren berücksichtigen, die bei dem hier mitgeteilten ersten Ansatz zur quantitativen Aufklärung des neuen Effektes vernachlässigt wurden.

Schluß.

§ 27. Die im vorstehenden mitgeteilten Ergebnisse der Untersuchung des neuen Strahlungseffektes geben naturgemäß noch kein abgeschlossenes Bild von der ganzen Erscheinung[1]). Dies liegt in erster Linie an der großen Kompliziertheit der erregten lichtempfindlichen festen Systeme, welche typisch kolloidal sind. Sie befinden sich vor der Erregung noch nicht in einem eindeutigen Gleichgewichtszustand und ihr ganzes Verhalten ist von Umständen abhängig, die wir teilweise noch nicht kennen und die wir nur in sehr beschränktem Maße meistern können. Es sei nur daran erinnert, daß die Lichtwirkungen in ganz ähnlichen Systemen, den photographischen Schichten, trotz der zahlreichen Untersuchungen auf diesem Gebiet noch nicht klar erkannt sind.

Die Auffindung des neuen spezifischen Effektes der linear polarisierten Strahlung läßt aber die Hoffnung zu, daß seine Aufklärung über den speziellen Fall der Photochloride hinaus auch die Erkenntnis anderer photochemischer Reaktionen fördern wird.

---

[1]) Es wurde auch die Wirkung des zirkular polarisierten Lichtes untersucht. Sie war nicht von der des natürlichen Lichtes zu unterscheiden. Es wurde auch mit zirkular polarisiertem Licht der im § 12 der zweiten Mitteilung beschriebene „indirekte Effekt" des natürlichen Lichtes beobachtet. Näheres vgl. die ausführliche Mitteilung in den Annalen.

Daß dies bei den Lichtwirkungen auf Farbstoffe und bei den photographischen Prozessen sicher zu erwarten ist, geht aus neueren Versuchen hervor, die hier nur kurz angedeutet seien. Bei den früher beschriebenen Farbstoff-Kollodiumschichten wurden bei farbiger polarisierter Erregung dichroitische Farbenanpassungen neben dem Ausbleichvorgang beobachtet, und auch bei silberfreien Chlorsilberemulsionen und ungereiften durchsichtigen Bromsilber-Gelatineemulsionen wurden bei polarisierter Belichtung dichroitische Effekte festgestellt.

Diese letzten Beobachtungen, die hohe Lichtempfindlichkeit des neuen Effektes, der nach § 24 schon bei einer Belichtung von $^1/_{50}$ Sek. sichtbar nachzuweisen ist, endlich der ganze Verlauf der dichrometrischen Kurven mit ihren Umkehrungen führen ganz von selbst zu Vergleichungen mit den photographischen Prozessen und mit den bekannten Schwärzungskurven.

Wenn die primären Veränderungen der lichtempfindlichen Schichten, welche bei polarisierter Bestrahlung in dichroitischen Effekten bestehen, identisch mit dem „latenten Bild" der photographischen Schichten sind, dann ist in diesem Falle die Veränderung selbst bei Expositionen von Bruchteilen einer Sekunde mit geeigneten Hilfsmitteln ohne Entwickelung direkt sichtbar, das Bild ist also nicht mehr „latent". Die Durchführung dieses Gedankens soll an anderer Stelle geschehen.

Das gesamte schon vorliegende experimentelle Material läßt es immer sicherer erscheinen, daß sich die Lichtwirkungen, welche zu den gerichteten Effekten führen, nicht im Molekulargebiet abspielen, sondern im sogenannten Micellargebiet oder in einer dispersen Phase, welche Molekülgruppen umfaßt, deren Volumen klein gegen die Lichtwellen und groß gegen die Molekulardimensionen sind. In diesen Gebilden werden durch die linear polarisierte Bestrahlung photokinetische Form- und Richtungsänderungen hervorgerufen, deren Analyse durch Methoden, welche in der vorstehenden Untersuchung kurz angedeutet sind, durchführbar ist.

Schon jetzt lassen die vorliegenden Resultate Schlüsse auf die Morphologie der Kolloide und eine Reihe damit zusammenhängender Fragen kolloidchemischer, optischer und photochemischer Natur zu, auf welche an anderer Stelle eingegangen werden soll.

Für die Untersuchung wurden einige Hilfsmittel aus Mitteln beschafft, welche von der Jagor-Stiftung zur Verfügung gestellt waren.

Herrn Dr. Hans Pohle möchte ich an dieser Stelle für seine verständnisvolle Unterstützung bei den Versuchen meinen Dank sagen.



Zur Theorie der Spannungen in rasch gekühlten Gläsern.

Von **J. Salpeter.**

(Eingegangen am 13. April 1920.)

Bekanntlich entstehen in einem Körper, der aus dem flüssigen Zustand in den festen durch plötzliche Kühlung derart übergeht, daß nicht alle Teile desselben gleichzeitig erstarren, elastische Spannungen, die auch dann im Körper bestehen bleiben, wenn der ganze Körper eine gleichmäßige Temperatur angenommen hat. Die Größe dieser Spannungen hängt einerseits von der Temperaturverteilung innerhalb des Körpers während des Erstarrens ab (äußere und innere Wärmeleitfähigkeit), andererseits von der Differenz der spezifischen Volumina des Körpers im flüssigen und im festen Zustande.

Ein besonderes Interesse bieten diese Spannungen im Glase, weil bekanntlich gespanntes Glas im polarisierten Lichte Doppelbrechung aufweist, was das experimentelle Studium dieser Spannungen ermöglicht. Eine Theorie oder vielmehr einen Ansatz zur Theorie der Spannungen in gehärteten Körpern hat zum ersten Male F. Neumann[1]) gegeben. Die Ausdrücke, zu denen er in den geometrisch einfachsten Fällen gelangt, sind aber sehr kompliziert und unübersichtlich und enthalten überdies Materialkonstanten des gehärteten Körpers bei höheren Temperaturen, die uns unbekannt sind, so daß sich diese Ausdrücke für eine experimentelle Prüfung nicht eignen. Wegen der mangelhaften Kenntnis der in Betracht kommenden Materialkonstanten bei höheren Temperaturen hat es auch bis jetzt niemand versucht, die Neumannsche Theorie weiterzuführen. Zweck dieser Notiz ist es, zu zeigen, daß man aus den Grundannahmen der Neumannschen Theorie, ohne Integration der Differentialgleichung, nahezu ohne Rechnung, gewisse Folgerungen ziehen kann, die leicht durch das Experiment geprüft werden könnten.

Die Dehnungen in einem gehärteten Körper teilt Neumann in drei Arten: 1. die absoluten, 2. die bleibenden, 3. die relativen Dehnungen. Als natürlichen Zustand des Körpers wollen wir denjenigen betrachten, zu dem der Körper durch eine sehr langsame Erstarrung gelangt wäre, also durch eine Erstarrung und Abkühlung, bei der jederzeit die Temperatur im ganzen Körper gleichmäßig wäre. Auf

[1]) F. Neumann, Die Gesetze der Doppelbrechung des Lichtes in komprimierten oder ungleichförmig erwärmten Körpern. Berlin 1841, Gesammelte Werke, Bd. 3, Leipzig 1912.

diesen natürlichen Zustand wollen wir die Dehnungen beziehen. Unter den absoluten Dehnungen versteht nun Neumann die im gehärteten Körper wirklich vorhandenen Dehnungen; unter den bleibenden Dehnungen sind diejenigen zu verstehen, die während der Härtung infolge Überschreitens der Elastizitätsgrenze dauernd entstanden sind. Die relativen Dehnungen sind die wirklich vorhandenen Dehnungen, aber bezogen nicht auf den natürlichen Zustand des Körpers, sondern auf den dauernd deformierten. Es setzen sich somit die absoluten Dehnungen zusammen aus den bleibenden Dehnungen und den relativen Dehnungen. Diese letzteren sind es, die die bleibenden Spannungen im Körper verursachen und mit ihnen durch die aus der Elastizitätstheorie bekannten Beziehungen verknüpft sind. Da diese Spannungen sich im elastischen Gleichgewichte befinden, so resultieren auch für die relativen Dehnungen Gleichgewichtsbeziehungen, die erfüllt sein müssen. Über die absoluten Dehnungen können wir nur so viel aussagen, daß, insofern der Körper während der Härtung nicht gesprungen ist, der geometrische Zusammenhang des Körpers gewahrt worden ist, woraus sich gewisse beschränkende Bedingungen für die absoluten Dehnungen ergeben. Über die bleibenden Dehnungen schließlich macht Neumann die Annahme, daß, wie verschieden sie auch in den verschiedenen Teilen des Körpers sein mögen, sie doch in jedem Teilchen nach allen Richtungen hin gleich sind. Wenn wir alle diese Annahmen analytisch ausdrücken, so ergeben sich zwischen den Spannungen und den bleibenden Dehnungen Beziehungen, die wir für den geometrisch einfachsten Fall, nämlich die Kugel, ableiten wollen.

Aus Symmetriegründen sind in der Kugel Dehnungen nur in zwei Richtungen zu unterscheiden, nämlich radiale und tangentiale. Es sei ε_r die absolute radiale, ε_t die absolute tangentiale Dehnung (Formänderungskomponente), ε_r' und ε_t' die analogen bleibenden und ε_r'' und ε_t'' die relativen Dehnungen. Es ist dann:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r' + \varepsilon_r'', \tag{1}$$

$$\varepsilon_t = \varepsilon_t' + \varepsilon_t''. \tag{2}$$

Wir wollen nun zum Ausdruck bringen, daß die absoluten Dehnungen derartige sind, daß sie den geometrischen Zusammenhang des Körpers nirgends zerstören. Nennen wir ϱ die radiale Verschiebung eines Teilchens in der Entfernung r vom Mittelpunkt der Kugel, so ist bekanntlich:

$$\varepsilon_r = \frac{d\varrho}{dr}, \tag{3}$$

$$\varepsilon_t = \frac{\varrho}{r}. \tag{4}$$

Aus (3) und (4) folgt:

$$\varepsilon_r = \frac{d}{dr}(r\,\varepsilon_t). \tag{5}$$

Dies ist die gesuchte einschränkende Beziehung für die absoluten Dehnungen. Für die bleibenden Dehnungen sagt die Neumannsche Annahme aus:

$$\varepsilon_r' = \varepsilon_t'. \tag{6}$$

Schließlich sind die relativen Dehnungen mit den Spannungen durch die aus der Elastizitätstheorie bekannten Beziehungen verknüpft:

$$\varepsilon_r'' = \frac{1}{E}(\sigma_r - 2\mu\sigma_t), \tag{7}$$

$$\varepsilon_t'' = \frac{1}{E}[(1-\mu)\sigma_t - \mu\,\sigma_r]. \tag{8}$$

Dabei bedeuten σ_r die radiale Spannung, σ_t die tangentiale Spannung, E den Elastizitätsmodul und μ die Elastizitätszahl. Da sich der Körper im elastischen Gleichgewichte befindet, so müssen die Spannungen σ_r und σ_t die Gleichgewichtsbedingung erfüllen:

$$\sigma_t = \sigma_r + \frac{r}{2}\cdot\frac{d\sigma_r}{dr}, \tag{9}$$

woraus sich wiederum vermittelst (7) und (8) eine einschränkende Beziehung für die relativen Dehnungen ε_r'' und ε_t'' ergibt. Wir wollen diese Beziehung derart zum Ausdruck bringen, daß wir sowohl ε_r'' wie ε_t'' als Funktionen von σ_r allein und deren Ableitung von r darstellen:

$$\varepsilon_r'' = \frac{1}{E}\left\{(1-2\mu)\sigma_r - \mu\,.\,r\frac{d\sigma_r}{dr}\right\} \tag{10}$$

$$\varepsilon_t'' = \frac{1}{E}\left\{(1-2\mu)\sigma_r + \frac{1-\mu}{2}\cdot r\frac{d\sigma_r}{dr}\right\} \tag{11}$$

Wenn wir nun diese drei Beziehungen für die drei Arten von Dehnungen in (1) und (2) einsetzen, so können wir zu Beziehungen zwischen den bleibenden Dehnungen und Spannungen σ_r, σ_t gelangen. Da die bleibenden Dehnungen durch Bestimmung der Verteilung der Dichte innerhalb des gehärteten Körpers gemessen werden können, die Spannungen aber mittels einer von Zschimmer und Schulz[1]) ausgearbeiteten Methode meßbar sind, so wären diese Beziehungen einer experimentellen Prüfung zugänglich.

Durch Einsetzen von (5) und (6) in (1) und (2) findet man leicht

$$\frac{d}{dr}\varepsilon_r' = \frac{1}{r}(\varepsilon_r'' - \varepsilon_t'') - \frac{d}{dr}\varepsilon_t'', \tag{12}$$

---

[1]) Zschimmer u. Schulz, Die Doppelbrechung optischer Gläser. Ann. d. Phys. (4) **42**, 345, 1913.

woraus sich mit Zuhilfenahme von (10) und (11) ergibt:

$$\frac{d}{dr}\varepsilon_r' = -\frac{1-\mu}{2E}\left(4\frac{d\sigma_r}{dr} + r\frac{d^2\sigma_r}{dr^2}\right). \tag{13}$$

Aus ihr folgt:

$$\varepsilon_r' = -\frac{1-\mu}{2E}\left(3\sigma_r + r\frac{d\sigma_r}{dr}\right) + \text{const.} \tag{14}$$

Die räumliche bleibende Dehnung ε' ist gleich der dreifachen radialen, also:

$$\varepsilon' = -\frac{3(1-\mu)}{2E}\left(3\sigma_r + r\frac{d\sigma_r}{dr}\right) + \text{const.} \tag{15}$$

Das konstante Glied zeigt bloß eine über das ganze Volumen gleichmäßig verteilte Dehnung, während die von σ_r und $\frac{d\sigma_r}{dr}$ abhängigen Glieder eine von Ort zu Ort wechselnde Dehnung anzeigen. Für eine Glaskugel ist σ_r durchweg positiv und $\frac{d\sigma_r}{dr}$ negativ. Sieht man demnach vom konstanten Gliede ab, so müßte im Zentrum der Kugel ($r = 0$) die bleibende Dehnung eine negative sein (d. h. Kompression), während in der äußersten Schicht — da ja an der Oberfläche der Kugel $\sigma_r = 0$ ist — die Dehnung positiv sein müßte (d. h. Dilatation).

In der Beziehung (14) steckt vor allem die Annahme, daß die bleibende Dehnung in jedem Punkte nach allen Richtungen hin gleich ist. Neumann begründet diese Annahme auf folgende Art: Man greife einen Moment während der Erstarrung der Kugel heraus. Die Kugel besteht aus einer bereits erstarrten Hohlkugel und einem noch weichen Kern. Die äußerste Schicht dieses Kernes ist gerade im Erstarren begriffen; sie steht unter Einwirkung von Kräften, sowohl seitens der bereits erstarrten Halbkugel, wie auch seitens der flüssigen Vollkugel. Diese Kräfte rufen in der erstarrenden Schicht Deformationen hervor, die — da ja diese Schicht sich noch in nahezu flüssigem Zustande befindet — in jedem Punkte nach allen Richtungen hin gleich sind (wie in einer Flüssigkeit). Nachdem diese Schicht erstarrt, nimmt sie die Deformation, die sie in diesem Momente hatte, dauernd an. Nun ist es aber möglich, daß die Deformationen im bereits erstarrten Teile Werte annehmen, die die Elastizitätsgrenze überschreiten und daher ebenfalls zu dauernden werden. Die Deformationen aber, die in einer Hohlkugel infolge der Einwirkung auf die Innenfläche derselben entstehen, sind keinesfalls nach allen Richtungen hin gleich. Es ist daher nicht zu erwarten, daß die Beziehung (14) ganz exakt erfüllt sein wird. Namentlich hat ja Glas keinen eigentlichen Schmelz-

punkt und es steigt bei Glas mit sinkender Temperatur die Elastizitätsgrenze kontinuierlich. Eher noch wäre die Erfüllung dieser Beziehung bei einem Körper mit ausgesprochenem Schmelzpunkte zu erwarten, z. B. bei Eisen. Die „Gußspannungen" in einer Eisenkugel behandelt L. Föppl [1]), aber anscheinend ohne Kenntnis der Neumannschen Arbeit. Er behandelt nur diejenigen Dehnungen, die wir hier als relative bezeichnet haben und kommt zu dem Schluß, daß sich diese Dehnungen der Beobachtung durch spezifische Gewichtsbestimmungen, nach Abschleifen der Kugel zu einem kleineren Radius, entziehen. Nach unseren Ausführungen müßten aber in der Kugel bleibende Deformationen vorhanden sein, die man durch spezifische Gewichtsbestimmungen nach dem Abschleifen der Kugel bestimmen könnte.

Wien, am 7. April 1920.

[1]) L. Föppl, Technische Mechanik, Leipzig 1918, Bd. 5, S. 302.

Über die Anregungspotentiale des Quecksilberdampfes.

Von J. Franck und E. Einsporn.

Mit sieben Abbildungen.

(Eingegangen am 20. April 1920.)

Resonanz- und Ionisierungsspannung sind im Hg-Dampfe schon in einer Reihe von Arbeiten untersucht worden[1]) mit dem Resultat der vollkommenen Übereinstimmung der beobachteten Werte mit denen aus der Bohrschen Serienbeziehung berechneten. Als Resonanzspannungen treten hier zwei verschiedene Werte auf. Bei 4,9 Volt wird die Resonanzlinie 2536,7 Å.-E., das ist das erste Glied der Serie

$$1,5\,S - m p_2,$$

angeregt und bei 6,7 Volt die Linie 1849 Å.-E., das Grundglied der Einfachlinien-Hauptserie

$$1,5\,S - m P.$$

Bei 10,4 Volt, entsprechend dem Term 1,5 S = 1188 Å.-E., der gemeinschaftlichen Grenze beider Serien, liegt die Ionisierungsspannung. Was durch diese Untersuchungen für das erste und letzte Glied der Absorptionsserien bewiesen ist, soll nach der Bohrschen Theorie, wie bekannt, für alle Glieder der Serie gelten. Jeder Linie entspricht bekanntlich nach dieser Theorie eine bestimmte Anregungsspannung, die mit ihr durch die $h\nu$-Beziehung verknüpft ist. Mehr qualitativ ist diese Folgerung im Gebiete der gewöhnlichen Optik spektroskopisch schon verschiedentlich bestätigt worden[2]). Nun hat sich neuerdings bei der Untersuchung des Heliums gezeigt[3]), daß auch das Elektronenstoßverfahren einer solchen Verfeinerung fähig ist, daß man mehrere Glieder der Serien der Beobachtung zugänglich machen kann, womit man den Vorteil einer genauen quantitativen Prüfung der $h\nu$-Beziehung verknüpft. Es erschien daher von Interesse, dieselbe Untersuchungsmethode auch beim Quecksilber mit möglichst großer Sorgfalt anzuwenden, besonders da die bisherigen Untersuchungen den Hg-Dampf

---

[1]) J. Franck u. G. Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 34, 1913; **16**, 457, 1914; K. J. van der Bijl, Phys. Rev. **9**, 173, 1917; J. C. McLennan u. Henderson, Proc. Roy. Soc. London **91**, 485, 1915; J. T. Tate, Phys. Rev. **7**, 686, 1916; **10**, 77, 1917; F. S. Goucher, Phys. Rev. **8**, 561, 1916; v. Baeyer, Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 96, 1908; Newman, Phil. Mag. **28**, 753, 1914; Pawlow, Proc. Roy. Soc. **90**, 398, 1914; B. Davis u. Goucher, Phys. Rev. **10**, 84, 1917.

[2]) H. Rau, Sitzber. Phys.-Med. Ges. Würzburg 1914, S. 20.

[3]) J. Franck u. P. Knipping, ZS. f. Phys. **1**, 320, 1920.

als ein verhältnismäßig einfach zu behandelndes Gas erwiesen hatten. Wesentlich für die Wahl des Hg-Dampfes war auch die Tatsache, daß er in optischer Hinsicht sowohl in der Emission und zum Teil auch in der Absorption gut durchforscht ist. In der Tat zeigte sich, daß nicht nur die bisher nach optischen Methoden nachgewiesenen Absorptionslinien des normalen Hg-Dampfes sich nach unserem Verfahren nachweisen lassen, sondern es sind noch eine Anzahl weiterer Linien beobachtet, so daß wir hierin eine Bestätigung unserer früheren Behauptung sehen möchten, daß die Methode des unelastischen Elektronenstoßes eine Ergänzung der optischen Spektroskopie darstellt. Zwar liefert sie keine so präzisen Resultate wie diese, ergibt aber direkte Aufschlüsse über die Serienanordnung, ist ferner viel freier von den Schwierigkeiten, die der Optik bei der Untersuchung im Gebiete der kurzen Wellenlängen erwachsen und vermag schließlich Elektronensprünge anzuregen, die unter gewöhnlichen Bedingungen bei der Emission und Absorption nicht vorkommen.

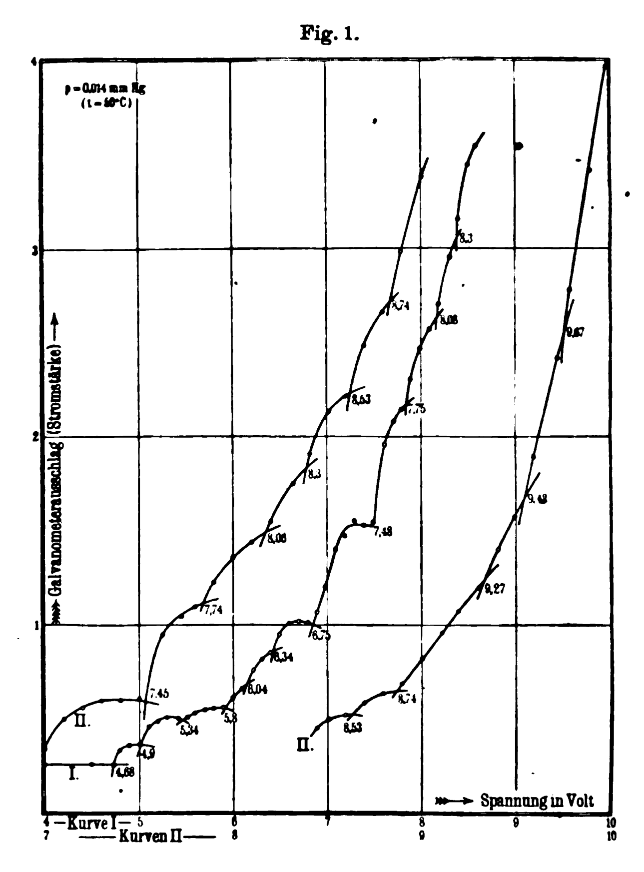
Das von uns benutzte Untersuchungsverfahren war prinzipiell dasselbe, das Franck und Knipping neulich für die Untersuchung des Heliums beschrieben haben. Nur war die Apparatur den Verhältnissen im Quecksilberdampf angepaßt. Eine genaue Beschreibung der Apparatur und der hier zu diskutierenden Resultate, sowie einer Anzahl von weiteren Erfahrungen über Zusammenstöße der Elektronen mit Hg-Atomen folgt in der demnächst zu publizierenden Dissertation des einen von uns (Einsporn). Hier mag es genügen anzuführen, daß Verunreinigungen des Quecksilbers durch beigemischte Metalle, sowie durch von den Gefäßwänden abgegebene Gase mit großer Sorgfalt vermieden wurden. Ferner wurde besonders auf große Konstanz der Elektronenemission geachtet.

Die Messung selbst wurde nach zwei verschiedenen Methoden, die sich bei den früheren Untersuchungen bewährt haben, durchgeführt. Die erste besteht in der Messung der Abhängigkeit des lichtelektrischen Effektes an einer Eisenelektrode von der Geschwindigkeit der vom Glühdraht kommenden Elektronen, die das Licht durch ihre Zusammenstöße mit den Hg-Molekülen erzeugen. Jedesmal, wenn mit wachsender Geschwindigkeit der von einem Glühdraht emittierten Primärelektronen eine neue ultraviolette Emissionslinie angeregt wird, muß dann der mit dem Galvanometer gemessene lichtelektrische Strom von diesem Spannungswerte an einen schnelleren Anstieg mit der Spannung zeigen, so daß immer an diesen Stellen Knickpunkte in der Stromspannungskurve auftreten müssen. Die $h\nu$-Beziehung gestattet aus den Spannungen, bei denen diese Knicke

liegen, die emittierten Wellenlängen auszurechnen. Besonders deutlich markiert sich das Ende der Serie, d. h. die Ionisierungspannung. Von diesem Spannungswerte an addiert sich ein Ionenstrom zu dem lichtelektrischen Strom.

Die Fig. 1 und 2 sind ein Beispiel solcher Kurven bei verschiedenem Druck. In ihnen ist als Ordinate der galvanometrisch gemessene lichtelektrische Strom, als Abszisse die beschleunigende

Fig. 1.

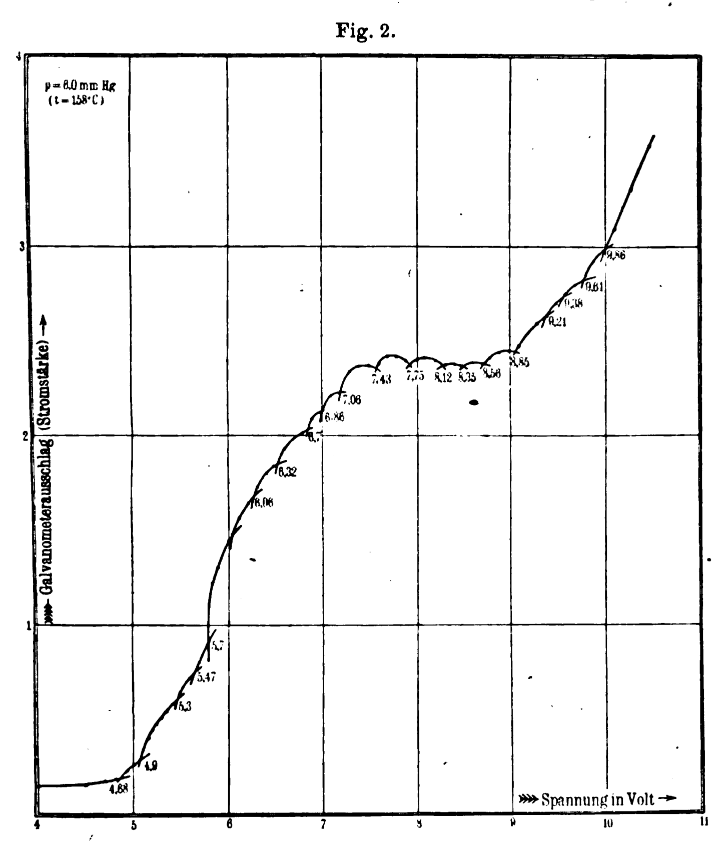


Spannung aufgetragen. Der allgemeine Anblick der Kurven zeigt, daß von einem bestimmten Spannungswerte an plötzlich ein Strom einsetzt, und daß die Kurve eine große Anzahl von Singularitäten aufweist. Bei einigen schwachen Knicken könnte der Eindruck entstehen, als ob sie durch Ablesefehler vorgetäuscht seien. Dagegen spricht aber die große Sicherheit, mit welcher jede kleine Abweichung sich immer wieder bestätigen läßt, sobald man genügende Konstanz

der Temperatur und der Elektronenemission erreicht hat. Bei unveränderter Spannung änderte sich der Galvanometerausschlag im Laufe einer halben Stunde nicht um $^1/_{10}$ mm. Die Ionisierungsspannung bei 10,38 Volt ist auf diesen Kurven nicht mehr zu sehen. Der hier einsetzende Effekt ist so viel größer als der lichtelektrische, daß seine Darstellung in diesem Maßstabe nicht möglich ist.

Um aus der Lage der Knicke die Wellenlängen auszurechnen, brauchen wir, wie bereits erwähnt, die $h\nu$-Beziehung. Die Berech-

Fig. 2.

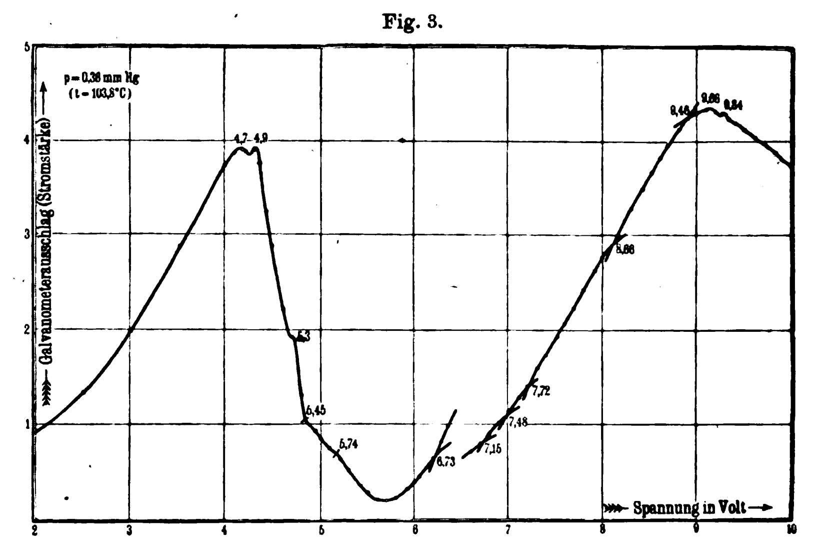


tigung ihrer Anwendung braucht nach den Erfahrungen der letzten Jahre nicht mehr besonders nachgewiesen zu werden; jedoch sind, um genaue Absolutwerte zu erhalten, an den aus den Kurven abgelesenen Voltwerten Korrekturen wegen der Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen anzubringen. Die Größe dieser Korrekturen erhält man, indem man die Messungen durch eine zweite Meßmethode ergänzt. Auch diese ist schon öfters beschrieben worden. Sie besteht



in der Messung derjenigen Primärelektronen, die nach Zusammenstößen mit den Atomen noch kinetische Energie behalten haben. Nimmt man diese Zahl als Funktion der Spannung auf, so muß sich jeder lichtanregende energieverbrauchende Stoß durch ein Absinken des Stromes bemerkbar machen. Auch mit dieser Methode war früher nur der Resonanzsprung von 4,9 Volt nachgewiesen, der wegen seiner großen Stärke auch hier wieder den allgemeinen Verlauf der Kurve festlegt, während die anderen unelastischen Stöße sich je nach ihrer Stärke nur als mehr oder minder deutliche sekundäre Maxima bemerkbar machen.

Fig. 3.



Die Fig. 3 gibt ein Bild einer solchen Kurve. Bei 4,9 Volt liegt das erste Hauptmaximum, jedoch liegt bei 4,68 Volt ein sekundäres davor. Dann ergeben sich eine größere Zahl sekundärer Maxima, bis im Abstand 4,68 und 4,9 Volt vom ersten Doppelmaximum die zweite Wiederholung einsetzt. Auf die genaue Deutung der Kurvenform einzugehen, erübrigt sich hier, da sie z. B. von Franck und Hertz bei der erstmaligen Anwendung der Methode ausführlicher gegeben wurde. Wir entnehmen aus der Kurve erstens den Abstand der Hauptmaxima voneinander, der uns frei von Fehlern, die durch Kontaktpotentiale und Anfangsgeschwindigkeiten bedingt sind, die richtige Voltzahl für die ersten Knicke der lichtelektrischen Kurve liefert, ferner eine Bestätigung aller stärkeren Knicke der lichtelektrischen Kurve und schließlich eine Kontrolle dafür, inwieweit die Knicke oberhalb 9,3 Volt einem einzigen oder zwei hintereinander stattfindenden

Elementarprozessen entsprechen. Das Nähere mag aus der folgenden Tabelle und ihrer Diskussion hervorgehen.

1		2	3	4	5
Nr. der Linie	Beobachtete Voltzahl	Stärke der Knicke	Wellenlängen	Wellenzahlen	Aus den Wellenlängen berechnete Voltzahlen
1	4,68	Stark bei allen Drucken . . .	2656,5	37 643,25	4,66
2	4,9	Sehr stark, besonders bei hohen Drucken	2537,0	39 410,44	4,86
3	5,32	Schwach bei allen Drucken . .	2338 / 2313	42 772 / 43 233	5,28 / 5,34
4	5,47	Schwach, bei mittleren Drucken stark	2270,6	44 040,75	5,43
5	5,76	Stark bei allen Drucken . . .	2150	46 533,53	5,73
6	6,04	Schwach bei allen Drucken . .	(2043,05)	(48 946,66)	—
7	6,30	Schwach bei allen Drucken . .	(1958,82)	(51 052,5)	—
8	6,73	Mittelstark bei allen Drucken .	1849,6	54 064,48	6,67
9	7,12	Stark bei hohen Drucken . . . / Schwach bei tiefen Drucken. .	(1733,2)	(57 697,5)	—
10	7,46	Mittelstark bei allen Drucken .	(1654,2)	(60 452,9)	—
11	7,73	Mittelstark bei allen Drucken .	1603,93	62 347,46	7,69
12	8,35	Schwach bei allen Drucken . .	(1446,67)	(69 124,28)	—
13	8,64	Schwach bei allen Drucken . .	1435,61	69 657,8	8,58
14	8,86	Mittelstark bei allen Drucken .	1402,7	71 290,7	8,79
14′	8,86	Mittelstark bei allen Drucken .	1400,03	71 393,11	8,81
15	9,37	Schwach bei allen Drucken . .	2656,5 / 2656,5	37 643,25 / 37 643,25	2 × 4,66 = 9,32
16	9,60	Schwach bei allen Drucken . .	1307,83	76 462,52	9,44
16′	9,60	Schwach bei allen Drucken . .	2656,5 / 2537	37 643,25 / 39 410,44	4,66 + 4,86 = 9,52
17	9,79	Mittelstark bei allen Drucken .	2537 / 2537	39 410,44 / 39 410,44	2 × 4,86 = 9,72
17′	9,79	Mittelstark bei allen Drucken .	1268,9	78 809,9	9,73
18	10,38	Stark bei tiefen Drucken . . . / Schwach bei hohen Drucken .	1187,88	84 176,78	10,39

Die Spalte 1 der Tabelle enthält die Mittelwerte der nach Methode II korrigierten Voltzahlen, bei denen die Knicke liegen, in der Reihenfolge der Voltzahl geordnet und numeriert. Die Abweichungen der Beobachtungen vom Mittelwert betragen nie mehr als $^5/_{100}$ Volt. Spalte 2 gibt Bemerkungen über die Stärke der Knicke in ihrer Abhängigkeit vom Drucke. Spalte 3 und 4 enthalten die Wellenlängen und Wellenzahlen, die nach der $h\nu$-Beziehung den Volt-

werten entsprechen. Dabei sind, wenn es sich um Linien handelt, deren Anregungspotentiale schon bekannt, oder die in der Absorption beobachtet sind, oder um solche, deren Zuordnung zu den Absorptionsserien aus den Serienbeziehungen zu entnehmen ist, die genauen aus den optischen Methoden sich ergebenden Wellenlängen eingesetzt. In den Fällen, in denen eine solche Zuordnung nicht gefunden wurde, sind die aus der beobachteten Voltzahl berechneten Werte genommen, jedoch zur Unterscheidung und um ihre geringere Genauigkeit anzudeuten, eingeklammert. Spalte 5 bringt die aus den optischen Wellenlängen rückwärts berechneten Voltzahlen, wobei für e der Wert $4{,}774 . 10^{-10}\, e.s$ und für h der Wert $6{,}545 . 10^{-27}$ ergsec benutzt worden ist. Eine Gegenüberstellung der Werte der Spalten 1 und 5 zeigt, daß die beobachteten Werte im Mittel ihrem Absolutwerte nach offenbar um etwa $^1/_2$ Zehntel Volt zu hoch liegen. Wir müssen das auf eine Ungenauigkeit unserer Bestimmung der Absolutwerte durch Methode II (wir haben noch eine weitere Bestimmung der Absolutwerte nach einem zweiten Verfahren vorgenommen, aber auch diese erhöht die Genauigkeit nicht) zurückführen. Rechnet man aus unseren gemessenen Voltwerten den mittleren Wert von h aus, so erhält man $h = 6{,}589 . 10^{-27}$ ergsec, was offenbar nach den vorliegenden Präzisionsbestimmungen zu hoch ist, jedoch wohl immer noch die genaueste Bestimmung in dem Gebiete optischer Wellenlängen darstellt. Von diesem Fehler abgesehen, erscheint uns die Übereinstimmung äußerst befriedigend.

Um die zum Teil schon in der Tabelle benutzten Folgerungen, die wir aus unseren Beobachtungen für die Serien des Quecksilbers ziehen möchten, verständlich zu machen, müssen wir kurz auf das Serienspektrum des Hg eingehen, das vor allem Paschen aufgebaut hat und im Dunz „Kenntnis der Serienspektren" zusammengefaßt ist. Quecksilber hat ein Triplettliniensystem, von dem die ersten und zweiten Nebenserien, sowie eine Triplett-Bergmann-Serie bekannt ist. Ferner gibt Paschen eine Tripletthauptserie an, aus deren kleiner Grenzfrequenz jedoch hervorgeht, daß ihre Grundbahn dem angeregten Quecksilber angehört. Von der eigentlichen Tripletthauptserie, die beim Zurückfallen von Elektronen auf die stabilste Bahn (also in den Zustand des unangeregten normalen Quecksilbers) ausgesandt wird, ist nur die Serie des mittleren Triplettgliedes bekannt, die in der Paschen-Terminologie mit $1{,}5\, S - mp_2$ bezeichnet wird. Das erste Glied dieser Serie ist die bekannte Resonanzlinie 2536,7 Å.-E., deren Resonanzpotential 4,9 Volt schon durch frühere Arbeiten festgestellt ist. Die Grenze $1{,}5\, S$ hat die Wellenlänge 1188 Å.-E. und entspricht



der Ionisierungsspannung 10,3 bis 10,4 Volt, ebenfalls in Übereinstimmung mit früheren Resultaten.

Außer dem Triplettsystem gibt es das Einfachliniensystem mit der Hauptserie $1{,}5\,S - mP$. Das erste Glied dieser Serie ist die Linie 1849, deren Resonanzspannung 6,7 Volt bekannt ist und die Grenze $1{,}5\,S$ hat, die wieder dem obigen Wert der Ionisierungsspannung entspricht. Ferner sind vom Einfachliniensystem die zweite Nebenserie, sowie eine weitere Hauptserie $(2{,}5\,S - mP)$, die dem angeregten Quecksilber angehört, bekannt.

Bei der Untersuchung der Absorption von Hg-Dampf bei tiefer Temperatur sollten nur solche Linien auftreten, die einer Serie mit der Grenze $1{,}5\,S$ angehören. In der Tat sind die Linien 2536 und 1849 diejenigen, die in der Absorption am stärksten auftreten; jedoch ist noch eine weitere Liniengruppe zwischen 2313 und 2338 Å.-E. beobachtet worden[1]), und in einer bisher nicht bestätigten Beobachtung von Wood und Guthrie[2]) eine Absorption bei etwa 2140 Å.-E. Das sind Linien, die nicht zu diesen Serien zu gehören scheinen.

Gerade wie bei der Lichtabsorption kalten Hg-Dampfes können auch wir bei unseren Versuchen nur Linien der Serien mit der Grenze $1{,}5\,S$ erwarten, da die stoßenden Elektronen nur mit normalen Hg-Atomen zusammenstoßen. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein durch Elektronenstoß angeregtes Atom ein zweites Mal getroffen wird, ehe es die durch den ersten Stoß empfangene Energie ausgestrahlt hat, ist bei einer mittleren Lebensdauer des angeregten Zustandes von etwa $x \cdot 10^{-8}$ Sek. in unserer Versuchsanordnung praktisch gleich Null. Von den beobachteten 18 Knicken sind 13, und zwar die hauptsächlichsten, in solche Serien eingeordnet. Die bekannten Serien $1{,}5\,S - mP$ und $1{,}5\,S - mp_2$ werden dabei durch die Serien $1{,}5\,S - mp_1$ und $1{,}5\,S - mp_3$ ergänzt, von denen wir die Anfangsglieder mit großer Sicherheit gefunden haben. Die Knicke 16 und 17 haben wir in unserer Berechnung in je zwei Knicke zerlegt. Hier liegen die Werte für die zweite Wiederholung von 4,67 und 4,86 Volt, wie aus den nach Methode II gewonnenen Kurven (Fig. 3) ersichtlich ist, so nahe zusammen mit den Werten, die sich für die Linien $1{,}5\,S - 4p_2$ bzw. $1{,}5\,S - 4P$ berechnen, daß wir sie nach unserem Verfahrem bisher nicht trennen können. Natürlich leidet hierunter die Sicherheit des Nachweises dieser beiden Linien. Trotzdem glauben wir berechtigt zu sein, aus unseren Resultaten auf ihr Auftreten schließen zu können.

---

[1]) J. C. McLennan u. E. Edwards, Phil. Mag. **30**, 695, 1915.
[2]) R. Wood u. Guthrie, Astrophys. Journ. **29**, 211, 1909.

Fig. 4.

0
Grundbahn f. d. 3 Bergmann-Serien mit den Grenzen
12 748,67
12 783,57
12 843,51
Grundbahn für die Tripletthauptserie mit der Grenze 21 829,30
ν = 46 533,53
λ = 2 150
Volt = 5,73
Grundbahn für die 3. Serie der I. u. II. Nebenserie mit der Grenze 46 533,53
5)
ν = 37 643,25 | 62 347,46 | 71 393,11 | 84 176,78
λ = 2 656,46 | 1 603,93 | 1 400,03 | 1 187,88
Volt = 4,66 | 7,69 | 8,81 | 10,39
$1,5\,S - 2\,p_3$ | $1,5\,S - 1,5\,s$ | $1,5\,S - 3\,d^i$ | $1,5\,S$
Grundbahn für die eigentl. Hauptserie mit der Grenze $1,5\,S = 84\,176,78$
1) 11) 14') 18)

Fig. 5.

0
Grundbahn für die 3 Bergmannserien mit den Grenzen
12 748,67
12 783,57
12 843,51
Grundbahn für die Tripletthauptserie mit der Grenze 21 829,30
ν = 22 937,04
λ = 4 358,56
Grundbahn für die mittlere Serie der I. u. II. Nebenserie mit der Grenze 44 766,34
ν = 39 410,44 | 62 347,46 | 69 657,8 | 71 393,11 | 76 462,52 | 84 176,78
λ = 2 537 | 1 603,93 | 1 435,61 | 1 400,03 | 1 307,83 | 1 187,88
Volt = 4,86 | 7,69 | 8,58 | 8,81 | 9,44 | 10,39
$1,5\,S - 2\,p_2$ | $1,5\,S - 1,5\,s$ | $1,5\,S - 3\,p_2$ | $1,5\,S - 3\,d^i$ | $1,5\,S - 4\,p_2$ | $1,5\,S$
Grundbahn der eigentl. Hauptserie mit der Grenze $1,5\,S = 84\,176,78$
2) 11) 13) 14') 16) 18)

Fig. 6.

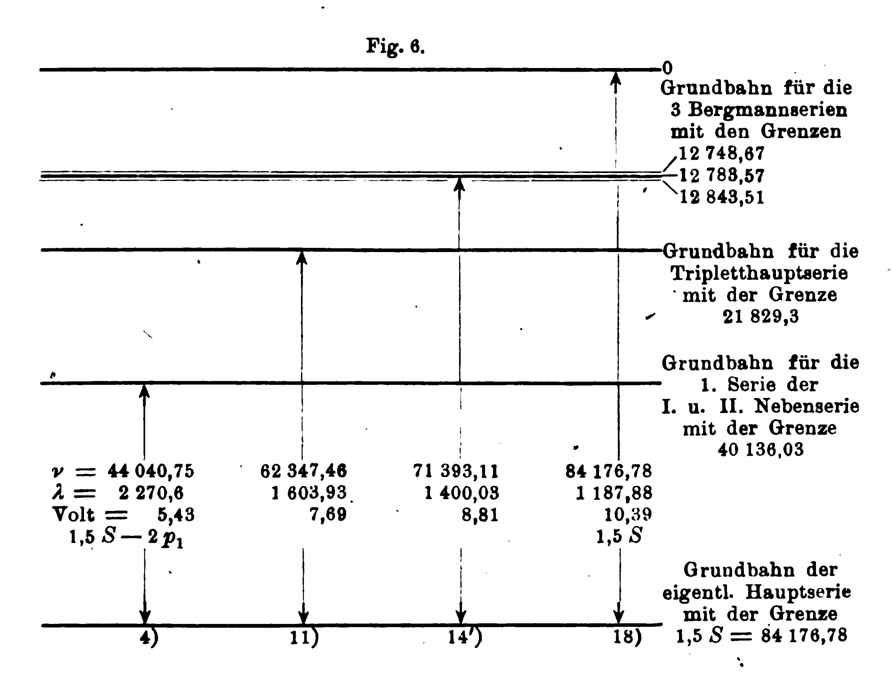
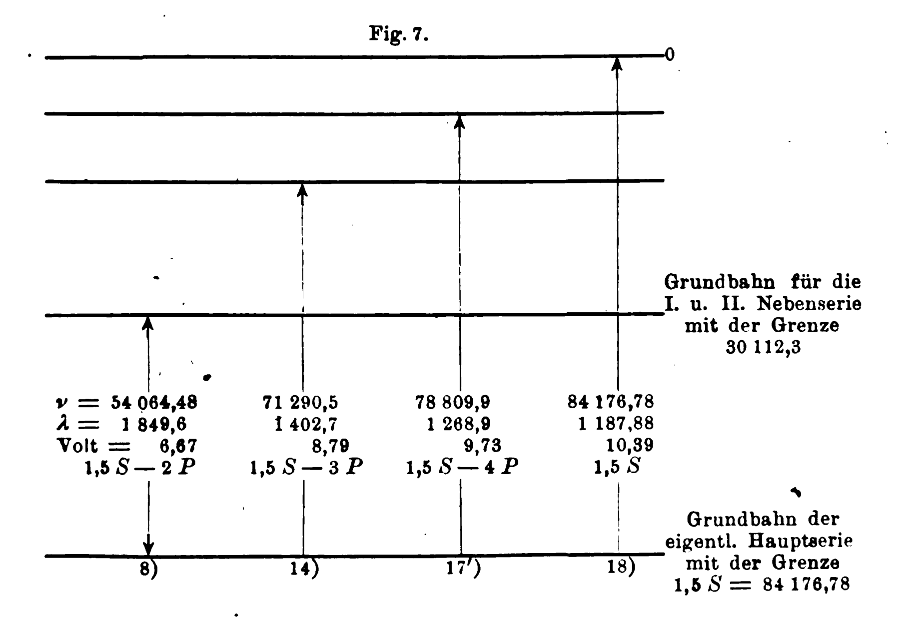

0
Grundbahn für die
3 Bergmannserien
mit den Grenzen
12 748,67
12 783,57
12 843,51
Grundbahn für die
Triplettahauptserie
mit der Grenze
21 829,3
Grundbahn für die
1. Serie der
I. u. II. Nebenserie
mit der Grenze
40 136,03
ν = 44 040,75
λ = 2 270,6
Volt = 5,43
1,5 S — 2 p1
62 347,46
1 603,93
7,69
71 393,11
1 400,03
8,81
84 176,78
1 187,88
10,39
1,5 S
Grundbahn der
eigentl. Hauptserie
mit der Grenze
1,5 S = 84 176,78
4)
11)
14')
18)

Fig. 7.


0
Grundbahn für die
I. u. II. Nebenserie
mit der Grenze
30 112,3
ν = 54 064,48
λ = 1 849,6
Volt = 6,67
1,5 S — 2 P
71 290,5
1 402,7
8,79
1,5 S — 3 P
78 809,9
1 268,9
9,73
1,5 S — 4 P
84 176,78
1 187,88
10,39
1,5 S
Grundbahn der
eigentl. Hauptserie
mit der Grenze
1,5 S = 84 176,78
8)
14)
17')
18)

Ähnliches gilt für den Knick 14, bei dem die Anregungen der Linien 1400,03 und 1402,7 Å.-E., die nach dem Serienschema nichts miteinander zu tun haben, nicht getrennt beobachtet werden können. Schließlich erscheinen alle die Elektronensprünge, bei denen ein Elektron des normalen Hg-Atoms von seiner Ruhebahn auf die Grundbahnen der bekannten Serien des angeregten Quecksilbers gehoben wird. Hervorheben möchten wir den Sprung bei 7,69 Volt, da durch ihn auch die Emission der Linie 4358 Å.-E. angeregt werden muß, die Rau in der Tat bei etwa 8 Volt beobachtet hat[1]). (Sie ist in dem vorstehenden Schema gestrichelt eingezeichnet.) Das Nähere über die Zuordnung mag aus vorstehenden schematischen Figuren entnommen werden. Diese Art der Darstellung wählten wir wegen ihrer Übersichtlichkeit nach einem Vorbilde von Sommerfeld in seinem Buche „Atombau und Spektrallinien". Fig. 4 bis 6 geben die von uns beobachteten Elektronensprünge des Triplettsystems. Fig. 7 gibt die entsprechenden Werte des Einfachliniensystems.

Man kann sich nun die Frage stellen, weshalb die im bequem erreichbaren Ultraviolett liegenden Grundlinien $1{,}5\,S - mp_1$ ($\lambda = 2656$ Å.-E.) und $1{,}5\,S - mp_2$ ($\lambda = 2270$ Å.-E.) optisch bisher nicht ermittelt sind, obgleich die entsprechende Linie $1{,}5\,S - mp_2$ eine der stärksten des ganzen Systems darstellt. Eine mögliche Antwort vermag uns vielleicht das Auswahlprinzip zu geben. Daß beim Hg vier Serien von der Grundbahn des normalen Hg abzweigen, ist nur zu verstehen, wenn man den Einfluß des komplizierten Baues des Hg mit seinen etwa 100 Elektronen auf die Bahnen des springenden Elektrons in Betracht zieht. Dieser kann bei gegebener Quantensumme der Bahn je nach der räumlichen Lage derselben sehr stark verschiedene Störungen hervorrufen und somit die weite Spannung des Grundtripletts erklären. Berücksichtigt man aber radiale, azimutale und räumliche Quantelung, so darf nach dem Auswahlprinzip durchaus nicht in allen Fällen das Elektron, das durch einen Elektronenstoß auf eine höherquantige Bahn gehoben ist, aus dieser unter monochromatischer Emission in die Ruhebahn zurückfallen. Vielmehr ist das Auftreten von metastabilen Zuständen in Analogie zum Verhalten des Heliums äußerst wahrscheinlich. Aus der Erfahrung kann man entnehmen, daß dieselben bei den bisher bekannten Serien $1{,}5\,S - mP$ und $1{,}5\,S - mp_2$ nicht vorliegen, da die Linien in der Emission und vor allem auch in der Absorption ganz normal auftreten. Dagegen wäre bei $1{,}5\,S - mp_1$ und $1{,}5\,S - mp_3$ nach solchen

---

[1]) Rau, l. c.



Zuständen zu suchen. Es führt zu weit, hier die verschiedenen Möglichkeiten anzuführen, und wir verweisen auf das bei der Untersuchung des Heliums Gesagte. Für das hier vorliegende Problem wäre die Feststellung metastabiler Zustände wichtig, da sie die Möglichkeit geben würde, auch die noch nicht gedeuteten fünf Knicke in unseren Kurven zu verstehen. Da metastabiles höherquantiges Hg eine große Lebensdauer hat, verglichen mit normalem höherquantigen Hg, so wäre natürlich dann die Wahrscheinlichkeit, durch Elektronenstöße angeregte Hg-Atome zu treffen, durchaus nicht mehr gleich Null. Um zu zeigen, wie hierdurch eine Deutung der Knicke möglich wäre, haben wir den Knick 5 in unser Schema als Übergang von der mittleren Grundbahn der I. und II. Nebenserie zur Unendlichkeit aufgenommen, da er zahlenmäßig mit dem Wert $h\nu_\infty$ dieser Serie vollkommen übereinstimmt. Ob diese Deutung jedoch richtig ist, muß sich noch durch weitere Untersuchungen erweisen. Der Knick 3 entspricht dem optischen Absorptionsgebiet zwischen 2313 bis 2338 Å.-E.; eine Deutung im Sinne von Bohrs Theorie haben wir bisher nicht für ihn gefunden.

Als Gesamtresultat möchten wir angeben, daß die Folgerungen der Bohrschen Theorie nach dem Verfahren des Elektronenstoßes im Hg-Dampf mit großer Schärfe bestätigt werden konnten und daß dieses Verfahren uns eine in vielen Fällen brauchbare Ergänzung der spektralanalytischen Methoden darzustellen scheint.

Kaiser Wilh.-Inst. f. phys. Chem., Phys. Abt., April 1920.



Über die Temperaturabhängigkeit der Dispersion des elektrooptischen Kerreffektes.

Von G. Szivessy.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 20. April 1920.)

§ 1. Einleitung. Zur Erklärung des elektrooptischen Kerreffektes, dessen quantitative Gesetzmäßigkeit für die in Wellenlängen gemessene Verzögerung $\varDelta$ bekanntlich durch die Beziehung

$$\varDelta = B l E^2 \tag{1}$$

ausgedrückt wird, wobei l die Länge der durchstrahlten Schicht des Dielektrikums, E die äußere Feldstärke und B die elektrooptische oder Kerrsche Konstante bedeutet, sind hauptsächlich zwei verschiedene Versuche unternommen worden.

Der eine, von Voigt[1]) herrührende, zieht dieselben Vorstellungen heran, welche man nach H. A. Lorentz zur Erklärung des Zeemaneffektes benutzte. Nach dieser Voigtschen Theorie ist bei einem isotropen Körper das Feld der quasielastischen Kraft, welches die schwingenden Polarisationselektronen an ihre Gleichgewichtslage bindet, ursprünglich ebenfalls isotrop, wird aber unter der Einwirkung eines hinreichend starken äußeren elektrischen Feldes merklich anisotrop. Für die in letzterem schwingenden Polarisationselektronen gewinnt man in dieser Weise Bewegungsgleichungen, die ganz jenen analog sind, welche in einem optisch einachsigen Kristall mit parallel zur Feldrichtung liegender optischer Achse gelten würden. Durch die Einwirkung des elektrischen Feldes muß also das ursprünglich isotrope Dielektrikum gleichsam in einen optisch einachsigen Kristall verwandelt werden, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen über den elektrooptischen Kerreffekt.

Der zweite Erklärungsversuch wird durch die molekulare Orientierungstheorie[2]) gegeben, deren quantitative Ausarbeitung zuerst durch Langevin[3]) erfolgte. Nach dieser Theorie sind die Moleküle auch in einem isotropen Körper anisotrop, aber ganz regellos gelagert; durch die Wirkung eines äußeren elektrischen Feldes werden sie jedoch teilweise parallel orientiert, so daß sich dann die Anisotropie

[1]) W. Voigt, Wied. Ann. **67**, 345, 1899; **69**, 297, 1899; Ann. d. Phys. (4) **4**, 197, 1901; Magneto- und Elektrooptik, Leipzig 1908.

[2]) J. Kerr, Phil. Mag. (4) **50**, 446, 1875; J. Larmor, Phil. Trans. (A) **190**, 205, 1897; T. H. Havelock, Proc. Roy. Soc. (A) **80**, 28, 1907; L. Natanson, Krak. Anz. (A) 1910, S. 256; A. Cotton und H. Mouton, C. R. **150**, 774, 1910.

[3]) P. Langevin, C. R. **151**, 475, 1910; Le Radium **7**, 249, 1910.

der einzelnen Moleküle in einer optischen Anisotropie des ursprünglich isotropen Dielektrikums äußert. Langevin legte den anisotropen Molekülen in optischer, magnetischer und elektrischer Hinsicht die Symmetrie von Rotationsellipsoiden bei; ihre von einem äußeren elektrischen Felde hervorgerufene, durch die Wärmebewegung behinderte Orientierung wird mit dem Boltzmannschen Ansatz für das statistische Gleichgewicht von Molekülen, die unter einem Potential stehen, berechnet. Später hat Enderle[1]), und fast gleichzeitig Voigt[2]), die Untersuchungen Langevins unter der allgemeineren Annahme weitergeführt, daß die anisotropen Moleküle nicht Rotationssymmetrie, sondern den Charakter dreiachsiger Ellipsoide, d. h. rhombische Symmetrie, besitzen.

Bezüglich der relativen Verzögerungen führt sowohl die Theorie des Zeemaneffektes als auch die molekulare Orientierungstheorie zu der nämlichen, durch Gleichung (1) ausgedrückten Gesetzmäßigkeit; dagegen liefern beide Theorien in manchen anderen Punkten verschiedene Ergebnisse, so z. B. hinsichtlich der Abhängigkeit der elektrooptischen Konstante B von der Temperatur, zu deren Kenntnis die nachfolgend mitgeteilten Messungen beitragen sollen.

Theoretische Beziehungen.

§ 2. Abhängigkeit der elektrooptischen Konstante B von der Temperatur. Daß sich die elektrooptische Konstante B mit der Temperatur ändert, wurde schon von Quincke[3]) bei Schwefelkohlenstoff, sowie von Schmidt[4]) bei Schwefelkohlenstoff und Cumol beobachtet. Später sind dann genauere Messungen von Morse[5]) an Schwefelkohlenstoff, sowie von Cotton und Mouton[6]) an Nitrobenzol angestellt worden; in allen diesen Fällen zeigte sich, daß der Temperaturkoeffizient von B negativ und dem absoluten Betrage nach ziemlich groß ist.

Nach der Theorie des Zeemaneffektes müßte der Temperaturkoeffizient von B für eine bestimmte Wellenlänge dieselbe Größenordnung besitzen, wie der Temperaturkoeffizient der Verdetschen

[1]) A. Enderle, Zur Theorie der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung. Diss. Freiburg, 1912.

[2]) W. Voigt, Gött. Nachr., math.-phys. Kl., 1912, S. 577, 832, 861; 1913, S. 215.

[3]) G. Quincke, Wied. Ann. **19**, 729, 1883.

[4]) W. Schmidt, Ann. d. Phys. (4) **7**, 142, 1902.

[5]) L. B. Morse, Phys. Rev. **23**, 251, 1905.

[6]) A. Cotton und H. Mouton, Ann. chim. phys. (8) **20**, 194, 1910; Journ. de phys. (5) **1**, 5, 1911.

Konstante, d. h. also sehr klein sein. Die molekulare Orientierungstheorie dagegen führt, übereinstimmend mit den Beobachtungen, zu dem Ergebnis, daß die Konstante B mit steigender Temperatur rascher abnimmt, als im umgekehrten Verhältnis der absoluten Temperatur.

Die Berechnung der Temperaturabhängigkeit von B mit Hilfe der molekularen Orientierungstheorie ist von Langevin[1]) und noch allgemeiner von Enderle[2]) durchgeführt worden. Versteht man unter k_1, k_2, k_3 die nach den molekularen Achsen des rhombisch-symmetrischen Moleküls genommenen Parameter des quasielastischen Feldes, das auf ein innerhalb des Moleküls schwingendes Elektron von der Masse m und der Ladung e wirkt, so bedingen die über alle Elektronen des Moleküls zu erstreckenden Summen

$$\alpha_1 = \sum \frac{e^2}{k_1}, \quad \alpha_2 = \sum \frac{e^2}{k_2}, \quad \alpha_3 = \sum \frac{e^2}{k_3} \tag{2}$$

die elektrische Anisotropie des Moleküls, während dessen optische Anisotropie für Strahlung von der Frequenz ν durch die Summen

$$\beta_1 = \sum \frac{e^2}{k_1 - m\nu^2}, \quad \beta_2 = \sum \frac{e^2}{k_2 - m\nu^2}, \quad \beta_3 = \sum \frac{e^2}{k_3 - m\nu^2} \tag{2'}$$

charakterisiert wird.

Bezeichnet ε die Dielektrizitätskonstante des isotropen Dielektrikums, n seinen Brechungsexponenten außerhalb des elektrischen Feldes, T seine absolute Temperatur, M sein Molekulargewicht, d seine Dichte, N die Zahl der Moleküle pro Volumeinheit, $\lambda = \frac{2\pi c}{\nu}$ (c Lichtgeschwindigkeit) die Wellenlänge der auffallenden Strahlung und $R = 8{,}3 \cdot 10^7$ die auf ein Grammolekül bezogene Gaskonstante, so ist[2])

$$B = \frac{\pi N^2 M}{1215 R} \cdot \frac{(\varepsilon + 2)^2 (n^2 + 2)^2}{d T n \lambda} \{(\alpha_1 - \alpha_2)(\beta_1 - \beta_2) + (\alpha_2 - \alpha_3)(\beta_2 - \beta_3) + (\alpha_3 - \alpha_1)(\beta_3 - \beta_1)\}.$$

Wegen der Proportionalität zwischen N und d kann man hierfür auch schreiben

$$B = \mu \frac{(\varepsilon + 2)^2 (n^2 + 2)^2 d}{T n \lambda} \{(\alpha_1 - \alpha_2)(\beta_1 - \beta_2) + (\alpha_2 - \alpha_3)(\beta_2 - \beta_3) + (\alpha_3 - \alpha_1)(\beta_3 - \beta_1)\},$$

wo μ eine von der Temperatur unabhängige Größe ist. Nimmt man an, daß die Parameter k_1, k_2, k_3 der quasielastischen Kraft und damit auch die Konstanten $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \beta_1, \beta_2, \beta_3$ der elektrischen und optischen

---

[1]) P. Langevin, Le Radium 7, 249, 1910.

[2]) A. Enderle, l. c.

Anisotropie eines individuellen Moleküls von der Wärmebewegung unabhängig sind, und setzt man

$$V = \frac{(\varepsilon + 2)^2 (n^2 + 2)^2 d}{T n}, \tag{3}$$

so muß das Verhältnis

$$\frac{B}{V} = p \tag{4}$$

bei konstant gehaltener Wellenlänge λ unabhängig von der Temperatur sein.

Die Beziehung (4) wurde von Herrn Bergholm[1]) bei Schwefelkohlenstoff, Metaxylol und Brombenzol für eine bestimmte Wellenlänge ($\lambda = 534\,\mu\mu$) nachgeprüft und sehr gut bestätigt gefunden. Herr Bergholm hat ferner auch noch ältere, von Cotton und Mouton[2]) an Nitrobenzol bei $\lambda = 579\,\mu\mu$ ausgeführte Messungen zur Beurteilung der Beziehung (4) herangezogen; doch scheint hier die gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung weniger gesichert, da, wie Herr Bergholm selbst angibt, den von Cotton und Mouton gewonnenen Beobachtungsergebnissen geringere Zuverlässigkeit zukommt. Gerade Nitrobenzol bietet aber hervorragendes Interesse; bei der enorm großen elektrooptischen Konstante dieser Flüssigkeit wäre noch am ehesten zu erwarten, daß eine möglicherweise vorhandene Temperaturabhängigkeit der Molekülkonstanten α_1, α_2, α_3, β_1, β_2, β_3 und dadurch hervorgerufene Abweichung von der Beziehung (4) der Beobachtung zugänglich gemacht werden könnte.

§ 3. **Abhängigkeit der elektrooptischen Dispersion von der Temperatur.** Da die Messungen des Herrn Bergholm, wie schon erwähnt, sich nur auf eine bestimmte Wellenlänge beziehen, so geben sie keinen Aufschluß über den Temperaturkoeffizienten der elektrooptischen Dispersion, d. h. über die Änderung des Temperaturkoeffizienten von B mit der Wellenlänge.

Die elektrooptische Dispersion bei konstanter Temperatur wird in Bereichen verschwindender Absorption durch die Havelocksche Beziehung

$$B = h \frac{(n^2 - 1)^2}{n \lambda} \tag{5}$$

gegeben[3]), wobei h eine von n und λ unabhängige, aber von T abhängige Materialkonstante des betreffenden Dielektrikums ist, die meist

---

[1]) C. Bergholm, Ann. d. Phys. (4) **51**, 414, 1916.

[2]) A. Cotton und H. Mouton, Ann. chim. phys. (8) **20**, 194, 1910; Journ. de phys. (5) **1**, 5, 1911.

[3]) T. H. Havelock, Proc. Roy. Soc. (A) **80**, 28, 1904; Phys. Rev. **28**, 136, 1909.

als Havelocksche Konstante bezeichnet wird. Sowohl Theorie des Zeemaneffektes als auch molekulare Orientierungstheorie führen zur Havelockschen Beziehung (5) [1]; diese ist von Hagenow [2], McComb [3]) und Lyon [4]) bei optisch normal dispergierenden Flüssigkeiten in weitgehendem Maße experimentell bestätigt worden, nur bei Flüssigkeiten mit geringer optischer Dispersion scheinen vielleicht Abweichungen vorzukommen [4]).

Wie aus (5) folgt, wird die Temperaturabhängigkeit der elektrooptischen Dispersion außer durch den Temperaturkoeffizienten von n noch durch die Temperaturabhängigkeit der Havelockschen Konstanten h bedingt. Für diese liefert nun die molekulare Orientierungstheorie unter der Voraussetzung, daß das Molekül nur eine einzige Elektronengattung enthält und die optische Anisotropie der einzelnen Moleküle und somit auch der elektrooptische Effekt schwach ist, den Ausdruck [5])

$$h = M(\varepsilon + 2)^2 \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)(k_2 - k_1) + (\alpha_2 - \alpha_3)(k_3 - k_2) + (\alpha_3 - \alpha_1)(k_1 - k_3)}{2160\,\pi R p e^2 T d},$$

wobei p die Anzahl der Elektronen von der bestimmten Gattung ist und die übrigen Bezeichnungen die weiter oben angegebene Bedeutung besitzen.

Führt man die aus (2) folgenden Ausdrücke

$$k_1 = \frac{p e^2}{\alpha_1}, \quad k_2 = \frac{p e^2}{\alpha_2}, \quad k_3 = \frac{p e^2}{\alpha_3}$$

ein, so folgt

$$h = M(\varepsilon + 2)^2 \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 \alpha_3 + (\alpha_2 - \alpha_3)^2 \alpha_1 + (\alpha_3 - \alpha_1)^2 \alpha_2}{2160\,\pi R \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 T d}. \qquad (6)$$

Nimmt man wieder an, daß die Molekülkonstanten $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ von der Temperatur unabhängig sind, und setzt man zur Abkürzung

$$C = M(\varepsilon + 2)^2 \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 \alpha_3 + (\alpha_2 - \alpha_3)^2 \alpha_1 + (\alpha_3 - \alpha_1)^2 \alpha_2}{2160\,\pi R \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3},$$

so muß nach (6) für die Temperaturabhängigkeit der Havelockschen Konstante h die Beziehung gelten:

$$\frac{h T d}{(\varepsilon + 2)^2} = C, \qquad (7)$$

wo C für alle Temperaturen und Wellenlängen denselben Wert besitzen muß.

---

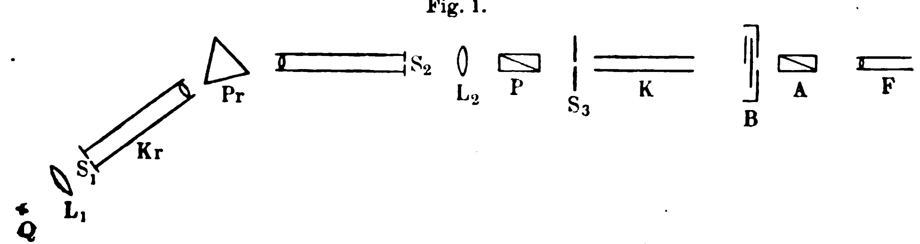
[1]) W. Voigt, Gött. Nachr., math.-phys. Kl., 1912, S. 577.
[2]) C. F. Hagenow, Phys. Rev. **27**, 196, 1908.
[3]) H. E. McComb, Phys. Rev. **29**, 525, 1909.
[4]) N. Lyon, Ann. d. Phys. (4) **46**, 749, 1915.
[5]) A. Enderle, l. c.

Im folgenden sind einige sich auf Nitrobenzol beziehende Messungen mitgeteilt, die dazu dienen sollten, die für diese Flüssigkeit noch nicht vollkommen gesicherte Beziehung (4) für verschiedene Wellenlängen des sichtbaren Spektralbereiches nachzuprüfen, sowie festzustellen, ob die durch (7) angegebene, aus der molekularen Orientierungstheorie gefolgerte Temperaturabhängigkeit der Havelockschen Konstante mit der Erfahrung in Übereinstimmung steht. Die Beobachtungen beschränkten sich dabei auf ein Temperaturintervall in der Nähe des Erstarrungspunktes des Nitrobenzols; hier ist nämlich die Temperaturabhängigkeit der elektrooptischen Konstanten B sehr groß und daher genauen Messungen besonders zugänglich.

Versuchsanordnung und -ergebnisse.

§ 4. Optischer Teil der Versuchsanordnung. Da die elektrooptische Konstante des Nitrobenzols absolut gemessen wurde, war die Versuchsanordnung die bei derartigen Bestimmungen meist übliche; sie ist in Fig. 1 schematisch dargestellt.

Fig. 1.



Das Bild der Lichtquelle Q, einer mit 25 bis 30 Amp. brennenden Bogenlampe, wurde mittels der Sammellinse L_1 auf den Kollimator-Bilateralspalt S_1 eines Monochromators geworfen; als solcher diente ein von der Firma Schmidt & Haensch geliefertes Lummer-Brodhunsches Spektralphotometer nach Entfernung des Photometerwürfels, bei Benutzung des umgekehrten Strahlenganges. Die Bewegung des Kollimatorrohres Kr, die zum Ausschneiden der verschiedenen Spektralbereiche erforderlich war, erfolgte mit Hilfe einer Feinschraube; zur Eichung auf Wellenlängen wurde eine Quecksilber-Cadmiumlampe von Heraeus benutzt, die Ablesung der Einstellungen geschah an einer durch eine kleine Glühlampe beleuchteten Kreisteilung mit Nonius.

Die durch das in Minimalstellung befindliche Prisma Pr spektral zerlegten Strahlen gelangten in der Ebene des zweiten Bilateralspaltes S_2 des Monochromators zur Vereinigung; der in dieser Weise herausgeschnittene Spektralbereich hatte eine mittlere Breite von etwa 15 $\mu\mu$.

Die folgenden Teile der Versuchsanordnung waren auf einer mit dem Grundgestell des Monochromators fest verbundenen optischen Bank montiert, die ebenfalls von der Firma Schmidt & Haensch nach Angaben von Herrn Prof. G. C. Schmidt, allerdings für andere Zwecke, angefertigt worden war.

Die aus S_2 austretenden Strahlen wurden durch die Sammellinse L_2 (Brennweite 24 cm) parallel gemacht, durchsetzten das polarisierende Nicol P, den Bilateralspalt S_3, die zwischen den Platten des Kondensators K befindliche Flüssigkeit, den elliptischen Halbschattenkompensator von Brace B und das analysierende Nicol A. Polarisierendes und analysierendes Nicol waren Glansche Nicol, die einem großen Polarisationsapparat von Schmidt & Haensch entnommen waren; ihre Orientierung erfolgte derart, daß ihre Schwingungsrichtungen gegen die Ebenen der Kondensatorplatten K eine Neigung von $\pi/4$ besaßen. Durch den Bilateralspalt S_3 wurde der Querschnitt des Parallelstrahlenbündels so begrenzt, daß die Platten des Kondensators K von ihm nicht gestreift werden konnten; Bilateralspalt sowohl als auch Kondensatorplatten sind in der schematischen Fig. 1 der Übersichtlichkeit halber vertikal stehend gezeichnet, in Wirklichkeit jedoch hatten sie horizontale Lage.

Zur Beobachtung der Halbschattentrennungslinie des Braceschen Kompensators B wurde das kleine astronomische Fernrohr F benutzt, das in Richtung der optischen Bank mittels einer zur Grobeinstellung dienenden Schlittenführung verschoben werden konnte und dessen Okularteil für die Scharfeinstellung mit einer Schneckenführung versehen war.

Einige Bemerkungen erfordert noch der Bracesche elliptische Halbschattenkompensator [1]), dessen strengere Theorie zuerst von Hebecker [2]) und etwas später und unabhängig davon von Bergholm [3]) gegeben wurde. Bekanntlich besteht das Instrument im Prinzip aus zwei, zwischen polarisierendem und analysierendem Nicol senkrecht zum Strahlengang angebrachten Glimmerblättchen, von denen das eine — der Halbschattenglimmer — nur das halbe Gesichtsfeld bedeckt und in der Weise fest montiert ist, daß seine Hauptschwingungsrichtungen unter $\pi/4$ gegen die Schwingungsrichtungen der gekreuzten Nicol geneigt sind, während das andere, mit einem Teilkreis versehene, — der Kompensatorglimmer — das ganze Gesichtsfeld ein-

---

[1]) D. Brace, Phys. Rev. **18**, 70, 1904; **19**, 218, 1904.

[2]) O. Hebecker, Der elliptische Halbschattenkompensator von Brace. Diss. Göttingen, 1912.

[3]) C. Bergholm, Ann. d. Phys. (4) **44**, 1053, 1914.

nimmt und in seiner Ebene gedreht werden kann. Ist τ die Phasenverzögerung des Halbschattenglimmers, δ jene des Kompensatorglimmers, so muß dabei der Bedingung

$$\tau \leqq 2\delta$$

genügt sein.

Befinden sich die Hauptschwingungsrichtungen des Kompensatorglimmers im Azimut φ, bezogen auf die Schwingungsrichtung des einen der beiden gekreuzten Nicol als Nullage, so gibt es im ganzen vier Halbschattenstellungen, d. h. Stellungen des Kompensatorglimmers, bei denen die beiden Gesichtsfeldhälften gleich dunkel erscheinen; diesen Stellungen entsprechen die Azimute φ', $\frac{\pi}{2} - \varphi'$, $\pi + \varphi'$, $\frac{3\pi}{2} - \varphi'$, und wenn die diesen Azimuten entsprechenden Teilkreisablesungen mit α_1, α_2, α_3, α_4 bezeichnet werden, so ist also

$$\varphi' = \frac{\pi}{4} - \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{2} = \frac{\alpha_3 - \alpha_2}{2} - \frac{\pi}{4} = \frac{\pi}{4} - \frac{\alpha_4 - \alpha_3}{2} = \frac{\alpha_1 - \alpha_4}{2} - \frac{\pi}{4}. \quad (8)$$

Der von der Farbe des benutzten Lichtes praktisch unabhängige Winkel φ' kann somit durch zwei derartige Halbschatteneinstellungen α bestimmt werden [1]).

Befindet sich der Kompensatorglimmer in einer Halbschattenlage und wird ein doppelbrechendes Medium zwischen Polarisator und Analysator gebracht, dessen Hauptschwingungsrichtungen das Azimut $\pi/4$ besitzen und dessen Phasenverzögerung Δ beträgt, so wird die Halbschattenstellung gestört, und um sie wieder herzustellen, muß der Kompensatorglimmer aus dem ursprünglichen Halbschattenazimut φ' in das neue Halbschattenazimut φ'' gebracht werden. Auch hier gibt es wieder vier Halbschattenazimute φ'', $\frac{\pi}{2} - \varphi''$, $\pi + \varphi''$, $\frac{3\pi}{2} - \varphi''$, die den Azimuten φ', $\frac{\pi}{2} - \varphi'$, $\pi + \varphi'$, $\frac{3\pi}{2} - \varphi'$ entsprechen. Für hinreichend kleine Werte δ und Δ gilt dann die Beziehung

$$\Delta = \sin\delta\,(\sin 2\varphi'' - \sin 2\varphi').$$

Setzt man

$$\varphi'' - \varphi' = \psi, \quad (9)$$

wobei also ψ den Winkel bedeutet, um den der Kompensatorglimmer gedreht werden mußte, um aus dem Azimut φ' in das Azimut φ'' zu gelangen, so wird [1])

$$\Delta = 2\sin\delta\sin\psi\cos(2\varphi' + \psi). \quad (10)$$

[1]) C. Bergholm, l. c.



Das Vorzeichen von ψ, auf das besonders geachtet werden muß, bestimmt zusammen mit dem Vorzeichen von δ jenes von Δ.

Der benutzte Bracesche Kompensator war ein vorzügliches, von der Firma Fr. Schmidt & Haensch geliefertes Instrument. Die beiden zwischen spannungsfreien Deckgläschen in Kanadabalsam eingekitteten Glimmerblättchen waren mittels Schlittenführung an Teilkreisen montiert. Die beiden Teilkreise konnten unabhängig voneinander bewegt werden, jeder besaß einen Nonius, der halbe Bogenminuten noch abzulesen gestattete; zur groben Bewegung diente eine Kranzteilung am Rande, während die Feineinstellung nach Anziehen einer Klemme mittels einer Mikrometerschraube erfolgte.

Der nach (8) bestimmte Winkel φ' ergab sich zu

$$\varphi' = 6^0\,14'\,20''.$$

Soll die unbekannte Phasenverzögerung Δ nach (10) für verschiedene Wellenlängen ermittelt werden, so muß auch die Phasenverzögerung δ des Kompensatorglimmers für diese Wellenlängen bekannt sein. Die Bestimmung von δ für die bei den folgenden Messungen zur Anwendung gelangten Wellenlängen wurde mit Hilfe eines Babinet-Soleilschen Kompensators ausgeführt, dessen Einstellungsgenauigkeit durch eine Halbschattenvorrichtung erhöht wurde, bestehend aus einem das halbe Gesichtsfeld bedeckenden Glimmerblättchen, dessen Hauptschwingungsrichtungen mit jenen des Babinet-Soleilschen Kompensators zusammenfielen[1]).

Die Abhängigkeit der Phasenverzögerung δ des Kompensatorglimmers von der Wellenlänge der benutzten Lichtart ist in folgender Tabelle zusammengestellt.

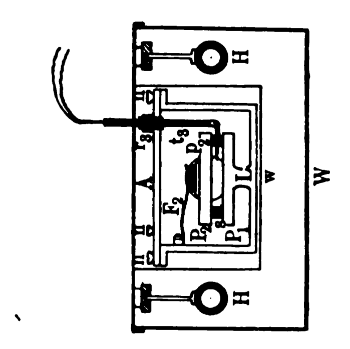
Tabelle 1.

Wellenlänge λ in $\mu\mu$	Phasenverzögerung δ des Kompensatorglimmers, ausgedrückt in λ
546	— 0,1149
568	— 0,1022
589	— 0,0947
611	— 0,0873
629	— 0,0835

§ 5. Elektrischer Teil der Versuchsanordnung und Temperaturmessung. Der Flüssigkeitskondensator war ein rechtwinklig-parallelepipedischer Messingtrog von 0,2 cm Wandstärke und

[1]) G. Szivessy, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 271, 1919.

20 × 4,5 × 3 cm lichten Kantenlängen (Fig. 2 und Fig. 3). Da derselbe ursprünglich für Schwefelkohlenstoff vorgesehen war und dieser die meisten Kitte angreift, so waren Kittungen überhaupt ganz vermieden. Für den Durchgang der Strahlung befanden sich in den Mitten der schmalen Seitenflächen zwei Ansatzrohre R_1, R_2 von 1,1 cm Länge und 1,5 cm ichtem Durchmesser; dieselben wurden durch spannungsfreie Spiegelglasplättchen D_1, D_2 verschlossen, welche sich zwischen Korkringen befanden und durch Schraubenverschluß festgehalten wurden. Die Korkeinlagen erwiesen sich als notwendig, um einen gleichmäßigen Druck zu erzielen; da dieser parallel zur Strahlenrichtung verlief, konnte eine durch innere Spannungen der Gläser hervorgerufene Doppelbrechung nicht wahrgenommen werden. Die beiden Kondensatorplatten P_1 und P_2, rechteckige Messingplatten von 17,5 × 3 cm Seitenlängen und rund 0,4 cm Dicke, waren in der Mitte des Troges so angebracht, daß zwischen ihnen und den Stirn- bzw. Seitenwandungen ein Zwischenraum von jederseits 1,25 bzw. 0,75 cm frei blieb. Die untere Kondensatorplatte P_1 war mittels der Leiste L mit dem Boden des Troges verlötet und durch gleichdicke Spiegelglasstückchen s von der oberen Platte P_2 isoliert. Letztere wurde in ihrer Lage durch die an der einen Seitenwand des Troges festgeschraubten Federn F_1, F_2 festgehalten, die ihrerseits von P_2 durch die eingelassenen Glassäulchen p_1, p_2 isoliert waren. Die Wandungen des Troges waren am oberen Rande umgekantet und abgeschliffen; den Verschluß besorgte der gleichfalls abgeschliffene Deckel A, der durch die Schrauben n festgehalten wurde. Er besaß im ganzen fünf Ausbohrungen mit aufgelöteten, kurzen



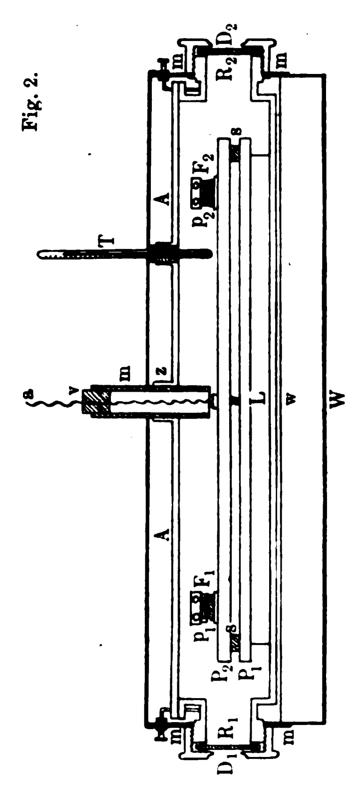
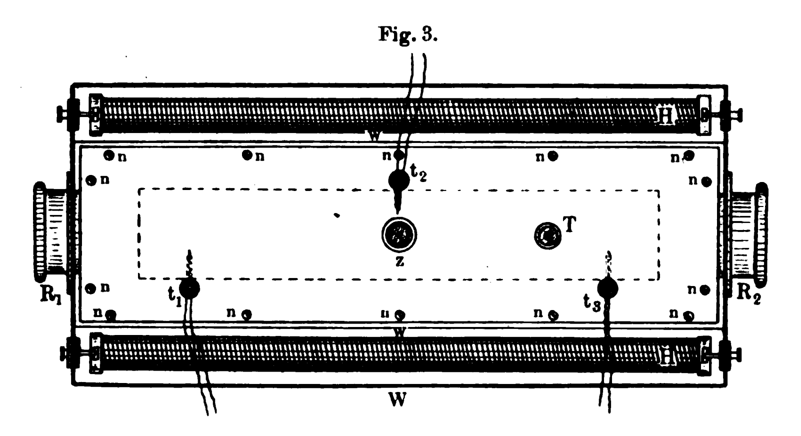


Fig. 2.

Messingrohren; durch das eine der letzteren (z) war das durch den Kork v verschlossene Glasrohr m eingelassen, das zur Isolation des mit P_2 verschraubten Zuleitungsdrahtes a diente. Die übrigen Durchbohrungen des Deckels waren für die gleich zu besprechenden Temperaturmeßvorrichtungen vorhanden.

Der ganze Flüssigkeitstrog war mittels der Muttern m mit dem ihn umgebenden Weißblechkasten W fest verschraubt; letzterer besaß einen abnehmbaren Deckel und eine innere Wandung w, die den Trog dicht umschloß, so daß sich zwischen Trog und dem mit Paraffinöl gefüllten Weißblechkasten ein enger Luftschlitz befand. In das Paraffinöl waren, von der Wandung des Blechkastens isoliert, zwei Manganindrahtspiralen H, H eingelassen, die zur elektrischen Heizung der im Kondensator befindlichen Flüssigkeit benutzt werden konnten.

Fig. 3.



Sämtliche Wandungen des Weißblechkastens erhielten eine Umkleidung von Asbestpappe.

Zur Temperaturmessung dienten drei Eisen-Konstantan-Thermoelemente, deren eine Lötstellen sich zwischen den Platten des Kondensators befanden, während die anderen, in mit Paraffinöl gefüllten Reagenzgläsern befindlichen, durch schmelzendes Eis auf 0° C Temperatur erhalten wurden. Die Thermoelemente t_1, t_2, t_3 waren in die erwähnten Ausbohrungen des Deckels eingelassen, die Drähte in rechtwinklig gebogenen Glasröhrchen (Fig. 2, rechts) mittels Wasserglas eingekittet. Ihre Verteilung entlang der Kondensatorplatten ergibt sich aus Fig. 3, die den Grundriß des Kondensators darstellt, nachdem der Deckel des Weißblechkastens entfernt wurde.

Zur Eichung der Thermoelemente wurden die Dämpfe siedender Flüssigkeiten (Schwefelkohlenstoff, Methylalkohol) benutzt, deren Siede-

temperaturen mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten $^1/_{10}{}^0$ C-Thermometer gemessen wurden. Die Messung der thermoelektromotorischen Kräfte erfolgte nach der Poggendorffschen Kompensationsmethode. Die Stärke des von einem kleinen Akkumulator gelieferten Stammstromes, die durch Ruhstrat-Schieberwiderstände geändert werden konnte, wurde mit einem Präzisions-„Nadir"-Milliamperemeter gemessen, bei dem 1 Skalenteil $^1/_6$ Milliampere anzeigte. Als Galvanoskop im kompensierten Stromkreise diente ein Hartmann und Braunsches Drehspul-Spiegelgalvanometer; als gemeinsamer Widerstand beider Stromkreise wurden Präzisionsstöpselrheostaten benutzt. Der Reduktionsfaktor war bei allen drei Thermoelementen nahezu der nämliche.

Zur orientierenden Feststellung der in der Kondensatorflüssigkeit herrschenden Temperatur wurde das in eine weitere Ausbohrung des Deckels eingelassene, in $^1/_5{}^0$ C geteilte Quecksilberthermometer T benutzt, dessen Quecksilberkugel sich unmittelbar oberhalb der oberen Kondensatorplatte befand.

Als Spannungsquelle für den Kondensator diente das städtische Spannungsnetz (440 Volt), hinter das noch die Akkumulatorenbatterie des Instituts (240 Volt) geschaltet wurde. Diese beiden Spannungen wurden getrennt gemessen, erstere durch ein Präzisions-„Nadir"-Voltmeter, letztere durch ein Präzisions-Weston-Voltmeter. Die Gesamtspannung war bei den verschiedenen Messungsreihen nicht immer dieselbe, weil das städtische Spannungsnetz zuweilen Schwankungen unterworfen war, die sich aber während einer Messungsreihe nicht bemerkbar machten, falls die Messungen zu gewissen Stunden des Tages erfolgten, in denen die städtische Spannung wenig benutzt wurde. Der positive Pol der Gesamtspannung war während der Messungen mit der oberen Kondensatorplatte P_2 verbunden; der negative Pol sowie die untere Kondensatorplatte P_1 und die mit dieser verbundene Wandung des Kondensatortroges waren dauernd geerdet.

Bezeichnet man mit L die parallel dem Lichtweg gemessene Länge der Kondensatorplatten, mit d deren Dicke und mit a den Plattenabstand, so wird nach Chaumont[1]) die Inhomogenität des elektrischen Feldes zwischen den Kondensatorplatten berücksichtigt, wenn in Gleichung (1) für die Länge l des Lichtweges

$$l = L + \frac{a}{\pi}\left[1 + \frac{d}{a}\log\left(1 + \frac{a}{d}\right)\right]$$

gesetzt wird.

---

[1]) L. Chaumont, Ann. de phys. (9) 5, 17, 1916.

L wurde mit einer Teilmaschine gemessen, zur Bestimmung der Stärke a der zwischen den Kondensatorplatten liegenden gleich dicken Spiegelglasplattenstückchen s und der Dicke d der Kondensatorplatten kam ein Sphärometer in Anwendung; es ergab sich

$$L = 17{,}52\,\mathrm{cm}, \quad a = 0{,}303\,\mathrm{cm}, \quad d = 0{,}385\,\mathrm{cm},$$

somit

$$l = 17{,}69\,\mathrm{cm}.$$

§ 6. Messungsergebnisse. Das untersuchte Nitrobenzol war von Kahlbaum als chemisch rein geliefert worden. Sein Leitvermögen war sehr gering, störende Schlierenbildung konnte bei den benutzten Feldstärken niemals beobachtet werden; dementsprechend war während der Messungen auch keine die Temperatur der Flüssigkeit beeinflussende Joulesche Wärmeentwickelung festzustellen. Blieb die Spannung z. B. etwa eine halbe Stunde angelegt, so war die durch die Thermoelemente angezeigte Temperatur der Flüssigkeit um noch nicht $^1/_{10}{}^0$ C gestiegen. Das Leitvermögen des Nitrobenzols wird durch seinen Feuchtigkeitsgehalt stark beeinflußt; Lyon[1]) konnte wegen des schlechten Isolationsvermögens der von ihm benutzten Flüssigkeit überhaupt keine absoluten Messungen ausführen, während Mc Comb[2]) solche bei noch größeren Feldstärken vornahm, als sie hier zur Verwendung kamen. Eine Entfernung der Feuchtigkeit wird am besten durch Kochen auf dem Sandbade und fortwährendes Absaugen der gebildeten Dämpfe erzielt[3]).

Die Messungen erfolgten bei fünf verschiedenen Wellenlängen $\lambda = 546\,\mu\mu$, $\lambda = 568\,\mu\mu$, $\lambda = 589\,\mu\mu$, $\lambda = 611\,\mu\mu$ und $\lambda = 629\,\mu\mu$, sowie für jede Wellenlänge bei drei verschiedenen Temperaturen in der Nähe des Erstarrungspunktes des Nitrobenzols (5,7° C), die etwa bei 6°, 14° und 25° C lagen.

Die Temperaturen in der Nähe von 25° C wurden erzielt, indem durch die hintereinander geschalteten Heizspiralen H, H ein schwacher Heizstrom geschickt wurde. Die Beobachtungen in der Nähe von 14° C erfolgten einfach bei Zimmertemperatur. Um die Temperaturen in der Nähe von 6° C zu erhalten, wurde zuerst das Paraffinöl aus dem Weißblechkasten entfernt und dieser mit schmelzendem Eis gefüllt. Dieses Verfahren erwies sich jedoch als wenig praktisch; zwar konnte konstante Temperatur erreicht werden, aber da die Messungen im Winter im geheizten Raume ausgeführt wurden, kondensierte sich der Wasserdampf der Zimmerluft an den Verschlußdeckgläschen des

1) N. Lyon, Ann. d. Phys. (4) **46**, 753, 1915.
2) Mc Comb, Phys. Rev. **29**, 525, 1909.
3) Fr. C. C. Hansen, ZS. f. phys. Chem. **48**, 593, 1904.



Kondensators. Diese mußten vor jeder Ablesung abgewischt werden, was das Arbeiten sehr erschwerte. Es wurde daher vorgezogen, einfach während einer nicht zu kalten Nacht die Fenster des Zimmers zu öffnen und dann die Beobachtungen bei ungeheiztem Raume auszuführen. Dabei befand sich die Flüssigkeit bei einigen Messungsreihen in unterkühltem Zustande.

Bei allen verwendeten Messungsreihen waren die Abweichungen der Angaben eines einzelnen Thermoelements, sowie der verschiedenen Thermoelemente voneinander, kleiner als $^1/_{10}{}^0$ C. Ergaben sich gelegentlich größere Abweichungen, so wurde die betreffende Messungsreihe verworfen. Um eine Erwärmung der Flüssigkeit durch die von der Bogenlampe ausgehenden Wärmestrahlen zu verhindern, wurde in der üblichen Weise zwischen Q und L_1 (Fig. 1) ein mit 0,5 prozentiger Kupfersulfatlösung gefüllter, 5 cm breiter, aus Spiegelglasplatten bestehender Flüssigkeitstrog gestellt.

Der Gang einer Messung war folgender: Zuerst wurden die von den Thermoelementen angezeigten Temperaturen ermittelt; hierauf wurde die Bogenlampe gezündet, die Spannung an den Kondensator gelegt und an den Voltmetern abgelesen, sowie der Winkel ψ am Teilkreis des Kompensatorglimmers festgestellt. Nach alsdann erfolgter Abschaltung der am Kondensator liegenden Spaltung wurden die von den Thermoelementen angegebenen Temperaturen erneut ermittelt. Zehn bis zwölf derartige Messungen bildeten eine Messungsreihe; die aus den Einzelwerten einer Messungsreihe nach Gleichung (1) berechneten Werte B zeigten einen mittleren Fehler von höchstens 0,6 Proz.

In der folgenden Tabelle sind die Beobachtungsergebnisse, soweit sie zur Verwertung gelangten, zusammengestellt; in derselben bedeutet

- λ die Wellenlänge der benutzten Strahlung in $\mu\mu$;
- t den Mittelwert der an den Thermoelementen während einer Messungsreihe abgelesenen Temperaturen in Celsiusgraden;
- P die Spannung in Volt, die bei den Messungen einer Messungsreihe an den Kondensator angelegt worden war $\left(E = \frac{P}{a}\right)$;
- ψ den aus den Einzelmessungen gebildeten Mittelwert des durch Gleichung (9) bestimmten, am Teilkreis des Kompensatorglimmers abgelesenen Winkels;
- B die nach Gleichung (1) berechnete elektrooptische Konstante.



Tabelle 2.

λ	t	P	ψ	$B \cdot 10^6$
546	6,3	685	9° 36′ 30″	34,7
	14,2	689	8 41 30	31,0
	25,5	680	7 01 30	25,7
568	5,8	684	9 53 20	33,1
	13,6	683	8 45 30	29,4
	26,5	695	7 20 30	23,8
589	5,5	680	9 58 00	31,7
	13,6	672	8 50 20	28,1
	25,0	681	7 35 00	23,5
611	5,1	686	10 37 00	30,4
	14,4	674	8 55 30	26,4
	24,8	675	7 40 00	22,7
629	6,0	682	10 29 00	28,9
	14,6	683	9 13 20	25,4
	25,7	683	7 49 00	21,5

Vergleich der Versuchsergebnisse mit den theoretischen Beziehungen.

§ 7. **Prüfung der Beziehung** $\frac{B}{V} = p$. Will man die Messungsergebnisse zur Prüfung der Beziehung (4) heranziehen, so muß man außerdem noch Dichte d, Brechungsexponent n und Dielektrizitätskonstante ε als Funktion der Temperatur bzw. Wellenlänge kennen.

Die Dichte des Nitrobenzols ist in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur neuerdings von Falk[1]) bestimmt worden; hiernach ist

$$d = 1{,}2225\left(1 - \frac{t}{1240}\right),$$

wo t die in Celsiusgraden gemessene Temperatur bedeutet. Allerdings ist diese Formel von Falk für Temperaturen experimentell ermittelt worden, die oberhalb 18° C liegen; doch zeigt der Vergleich mit anderen, bei tieferen Temperaturen angestellten Beobachtungen von Perkin[2]), Guye und Baud[3]), Walden[4]), Drucker und Kassel[5]), daß sie unbedenklich auf das ganze hier in Betracht kommende Temperaturintervall angewandt werden darf.

1) K. G. Falk, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 809, 1909.
2) W. H. Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1025, 1896.
3) Ph. A. Guye et A. Baud, Arch. sc. phys. et nat. (4) **11**, 449, 1901.
4) P. Walden, ZS. f. phys. Chem. **55**, 229, 1906; **65**, 141, 1908.
5) K. Drucker u. R. Kassel, ZS. f. phys. Chem. **76**, 367, 1911.

Die Abhängigkeit der optischen Dispersion des Nitrobenzols von der Temperatur wurde gleichfalls von Falk[1]) experimentell ermittelt; er fand

$$\text{für } \lambda = 486\,\mu\mu \quad n = 1{,}58027\left(1 - \frac{t}{3249{,}52}\right),$$
$$\text{„} \quad \lambda = 589\,\mu\mu \quad n = 1{,}56146\left(1 - \frac{t}{3339{,}79}\right),$$
$$\text{„} \quad \lambda = 656\,\mu\mu \quad n = 1{,}55453\left(1 - \frac{t}{3393{,}55}\right).$$

Auch diese Beziehungen gelten nach Falk zunächst nur für Temperaturen oberhalb 18° C, können aber, wie z. B. die Beobachtungen von Gladstone[2]) zeigen, bis in die Nähe des Erstarrungspunktes des Nitrobenzols Anwendung finden.

Da nun nach den Messungen von Barbier und Roux[3]) der Brechungsexponent des Nitrobenzols als Funktion der Wellenlänge sich durch die zweigliedrige Cauchysche Dispersionsformel

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2}$$

darstellen läßt, so wurde zur Berechnung von n für die hier in Frage kommenden Temperaturen und Wellenlängen in folgender Weise ver-

Tabelle 3.

λ	T	ε	d	n	$B\,.\,10^6$	V	$p\,.\,10^6$
546	279,3	39,3	1,216	1,565	34,7	93,9	0,369
	287,2	37,7	1,208	1,561	31,0	83,7	0,370
	298,5	35,5	1,197	1,556	25,7	71,6	0,359
568	278,8	39,4	1,217	1,561	33,1	94,3	0,351
	286,6	37,8	1,209	1,558	29,4	84,1	0,349
	299,5	35,1	1,196	1,552	23,8	68,8	0,346
589	278,5	39,5	1,217	1,559	31,7	94,7	0,335
	286,6	37,8	1,209	1,555	28,1	83,9	0,335
	298,0	35,6	1,198	1,550	23,5	69,5	0,338
611	278,1	39,6	1,218	1,556	30,4	95,6	0,318
	287,4	37,7	1,208	1,552	26,4	82,9	0,320
	297,8	35,7	1,198	1,547	22,7	71,3	0,318
629	279,0	39,4	1,217	1,554	28,9	93,8	0,308
	287,6	37,6	1,208	1,550	25,4	82,4	0,308
	298,7	35,4	1,197	1,545	21,5	69,6	0,309

[1]) K. G. Falk, l. c.
[2]) J. H. Gladstone, Journ. Chem. Soc. **45**, 241, 1884.
[3]) Ph. Barbier et L. Roux, Bull. soc. chim. (3) **3**, 255, 1890.

fahren. Es wurden zuerst die Brechungsexponenten für die Wellenlängen 486 $\mu\mu$, 589 $\mu\mu$ und 656 $\mu\mu$ und die betreffende Temperatur mit Hilfe der Falkschen Beziehungen ermittelt, und dann hieraus der Wert von n für die gewünschte Wellenlänge nach der Cauchyschen Dispersionsformel ausgerechnet.

Was endlich die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante ε des Nitrobenzols von der Temperatur betrifft, so ist diese infolge der Schwierigkeit ihrer genauen Messung viel weniger sicher bekannt als der Temperaturkoeffizient der Dichte und des Brechungsexponenten. Nach Abegg und Seitz[1]) kann man setzen

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{-\frac{T}{190}},$$

wo T die absolute Temperatur bedeutet und $\varepsilon_0 = 171$ ist. Diese empirische Formel wurde bei den folgenden Berechnungen herangezogen.

In der Tabelle 3 bedeutet

- λ die Wellenlänge der benutzten Strahlung in $\mu\mu$;
- T die absolute Temperatur;
- ε die Dielektrizitätskonstante des Nitrobenzols bei der Temperatur T;
- d die Dichte des Nitrobenzols bei der Temperatur T;
- n dessen Brechungsexponent bei der Wellenlänge λ und der Temperatur T;
- B den aus Tabelle 2 entnommenen, sich auf λ und T beziehenden Wert der elektrooptischen Konstante;

$$V = \frac{(\varepsilon + 2)^2 (n^2 + 2)^2 d}{T n}; \qquad p = \frac{B}{V}.$$

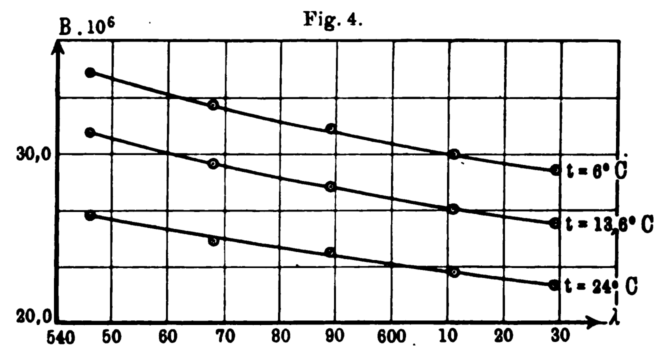
Nach der molekularen Orientierungstheorie muß gemäß Gleichung (4) p für eine bestimmte Wellenlänge eine von der Temperatur unabhängige Konstante sein. Wie Tabelle 3 zeigt, wird dieses Ergebnis der Theorie bei allen fünf hier in Betracht gezogenen Wellenlängen durch die Beobachtungen gut bestätigt, in Übereinstimmung mit den von Herrn Bergholm bei einer Wellenlänge angestellten Betrachtungen.

§ 8. Prüfung der Beziehung $\frac{h T d}{(\varepsilon + 2)^2} = C$. Aus den in Tabelle 2 zusammengestellten elektrooptischen Konstanten ergibt sich die elektrooptische Dispersion für verschiedene Temperaturen, indem die den einzelnen Wellenlängen entsprechenden Werte B auf eine bestimmte Temperatur umgerechnet werden. Die Umrechnung erfolgte

[1]) R. Abegg und W. Seitz, ZS. f. phys. Chem. **29**, 242, 1899.

für die Temperaturen 6°, 13,6° und 24° C durch Interpolation aus den in Tabelle 2 enthaltenen Zahlen. Die sich so für diese Temperaturen

Fig. 4.



ergebende elektrooptische Dispersion ist in Tabelle 4 und Fig. 4 dargestellt; in ersterer bedeutet

t die Temperatur in Celsiusgraden;
λ die Wellenlänge der benutzten Strahlung in $\mu\mu$;
B die elektrooptische Konstante;
n den Brechungsexponenten;
h die nach Gleichung (5) berechnete Havelocksche Konstante.

Tabelle 4.

t	λ	$B \cdot 10^6$	n	$h \cdot 10^{11}$	Mittelwert von $h \cdot 10^{11}$
	546	34,8	1,565	141,6	
	568	33,0	1,562	141,2	
6	589	31,5	1,559	141,4	141,3
	611	30,0	1,556	141,2	
	629	28,9	1,554	141,1	
	546	31,3	1,562	128,8	
	568	29,4	1,558	127,7	
13,6	589	28,1	1,555	128,0	128,1
	611	26,7	1,552	127,6	
	629	25,9	1,550	128,4	
	546	26,4	1,557	110,6	
	568	24,8	1,553	109,7	
24	589	24,1	1,550	111,9	111,1
	611	23,0	1,548	111,6	
	629	22,2	1,546	111,7	

Wie man hieraus ersieht, ist die Havelocksche Beziehung (5), die für Nitrobenzol bei 22° C von Mc Comb [1]) und bei 20° C von Lyon [2])

[1]) H. E. Mc Comb, Phys. Rev. **29**, 525, 1909.
[2]) N. Lyon, Ann. d. Phys. (4) **46**, 753, 1915.

als richtig erwiesen wurde, auch bei Temperaturen in der Nähe des Erstarrungspunktes gültig.

Die Nachprüfung der aus der molekularen Orientierungstheorie folgenden Beziehung (7) ermöglicht Tabelle 5, in der

T die absolute Temperatur,
h die Havelocksche Konstante und
d die Dichte bei dieser Temperatur

bedeuten.

Tabelle 5.

T	ε	$h \cdot 10^{11}$	d	$c = \frac{h\,T\,d}{(\varepsilon+2)^2}$
279,0	39,4	141,3	1,217	$28{,}0 \cdot 10^{-11}$
286,6	37,8	128,1	1,209	$28{,}0 \cdot 10^{-11}$
297,0	35,8	111,1	1,199	$27{,}7 \cdot 10^{-11}$

Nach der molekularen Orientierungstheorie müßte das Produkt $C = \frac{h\,T\,d}{(\varepsilon + 2)^2}$ eine von der Temperatur unabhängige Konstante sein. Diese Folgerung wird auch, wie Tabelle 5 zeigt, von den Beobachtungen gut bestätigt.

Zusammenfassung.

Es wurde der Temperaturkoeffizient der elektrooptischen Konstanten B des Nitrobenzols bei fünf verschiedenen Wellenlängen des sichtbaren Spektralbereichs in der Nähe des Erstarrungspunktes gemessen. Die aus der molekularen Orientierungstheorie sich bei konstanter Wellenlänge ergebende Beziehung

$$B = \text{konst}\,\frac{(\varepsilon + 2)^2\,(n^2 + 2)^2\,d}{n\,T}$$

(ε Dielektrizitätskonstante, n Brechungsexponent, d Dichte, T absolute Temperatur), die bisher nur für eine Wellenlänge nachgeprüft worden war, erwies sich für alle Wellenlängen als richtig. Auch gilt die bisher bei etwa 20° C experimentell bestätigte Havelocksche Beziehung

$$B = h\,\frac{(n^2 - 1)^2}{n\,\lambda}$$

(λ Wellenlänge, h Havelocksche Konstante) bis zum Erstarrungspunkt.

Endlich wird die von der molekularen Orientierungstheorie für die Temperaturabhängigkeit von h geforderte Beziehung

$$\frac{h\,T\,d}{(\varepsilon + 2)^2} = \text{konst}$$

von den Beobachtungen gut bestätigt.

Münster i. W., Physik. Institut der Universität, April 1920.



Eine direkte Messung der thermischen Molekulargeschwindigkeit.

Von **Otto Stern.**

(Vorläufige Mitteilung.) — Mit drei Abbildungen.

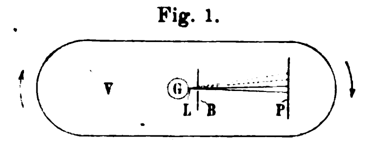
(Eingegangen am 27. April 1920.)

Einleitung. Es ist die Grundhypothese der kinetischen Gastheorie und der ganzen Molekulartheorie, daß die Moleküle sich in ständiger Bewegung befinden, deren Energie nur von der Temperatur abhängt. Die mittlere Energie der fortschreitenden Bewegung eines Moleküls ist nach dieser Hypothese:

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k T, \quad v = \sqrt{\frac{3 k T}{m}} = \sqrt{\frac{3 R T}{M}} = 157{,}9 \sqrt{\frac{T}{M}} \frac{\mathrm{m}}{\mathrm{sec}},$$

worin m die Masse des Moleküls, v seine mittlere Geschwindigkeit (Quadratwurzel aus dem Mittel des Geschwindigkeitsquadrates), k die Boltzmannsche Konstante, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und M die Masse des Mols ist.

Fig. 1.



An der Richtigkeit dieser Hypothese kann kaum noch gezweifelt werden, da zahlreiche aus ihr gezogene Folgerungen durch das Experiment bestätigt worden sind. Doch ist die hypothetische Geschwindigkeit v bisher noch nie direkt gemessen worden. Über eine solche direkte Messung der thermischen Molekulargeschwindigkeit soll im folgenden berichtet werden.

Idee des Versuches. Man denke sich ein Gefäß V (s. Fig. 1), in dem ständig das höchste Vakuum aufrecht erhalten wird. In V befindet sich ein kleineres mit Gas gefülltes Gefäß G, in dessen Wand ein feines Loch L gebohrt ist. Zu diesem Loch schießen nun die Gasmoleküle mit einer der Temperatur in G entsprechenden Geschwindigkeit geradlinig in den leeren Raum V hinaus. Durch die vor dem Loch L angebrachte kreisförmige Blende B wird ein dünnes kegelförmiges Bündel von Molekularstrahlen ausgeblendet, das auf die Auffangeplatte P trifft, dort kondensiert wird und einen kreisförmigen Fleck erzeugt[1]). Denkt man sich nun die ganze Apparatur in rasche

[1]) Derartige Molekularstrahlen wurden zuerst von Dunoyer erzeugt. Le Radium 8, 142, 1911.

Rotation versetzt, wobei die Drehachse senkrecht zum Molekularstrahl durch L gehen möge, so wird der Fleck auf der Auffangeplatte sich entgegen der Rotationsrichtung etwas verschieben. Denn die von L ausgehenden Moleküle brauchen eine gewisse Zeit, um von L nach P zu gelangen, und während dieser Zeit hat sich die Auffangeplatte um eine kleine Strecke weiter bewegt, so daß die Moleküle eine um diese Strecke weiter zurückliegende Stelle der Platte P treffen. Die Länge s dieser Strecke ist leicht zu berechnen. Ist l die Entfernung zwischen L und P, so braucht ein Molekül mit der Geschwindigkeit v die Zeit $\tau = \frac{l}{v}$, um diese Entfernung zu durchfliegen. Macht nun der Apparat ν Umdrehungen in der Sekunde, so legt die Platte in der Sekunde den Weg $s = 2\pi l.\nu$ zurück, in der Zeit τ den Weg $s = 2\pi l.\nu.\tau = 2\pi\nu\frac{l^2}{v}$. Um diesen Betrag also wird sich der Fleck auf der Auffangeplatte bei der Rotation verschieben, oder vielmehr, er wird, da nach Maxwell die Moleküle alle möglichen Geschwindigkeiten besitzen, in ein Band auseinandergezogen werden, dessen Intensität an den verschiedenen Stellen direkt ein Maß für die Häufigkeit ist, mit der die der betreffenden Stelle entsprechende Molekulargeschwindigkeit vorkommt.

Setzen wir $\nu = 50$ (eine für kleine Motoren gebräuchliche Tourenzahl) und $l = 10$ cm, so wird für $v = 500$ m/sec $= 5.10^4$ cm/sec die Verschiebung $s = 6$ mm, ein unerwartet hoher Betrag.

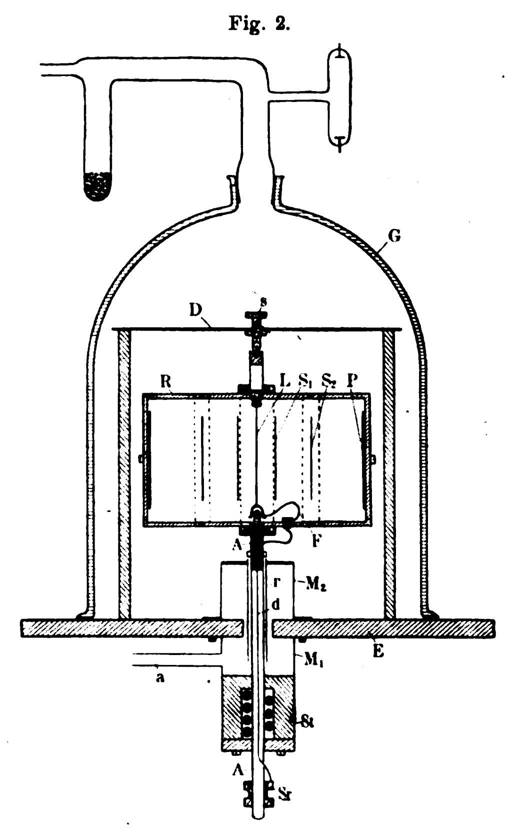
Man kann die Erscheinung auch formal in etwas anderer Weise betrachten, die für die Rechnung bequemer ist. Denkt man sich mit dem Apparat rotierend, so erhält in dem mitrotierenden Koordinatensystem jedes Molekül eine Koriolisbeschleunigung senkrecht zur Drehachse und zur Molekülgeschwindigkeit vom Betrage $g = 4\pi\nu v$. Rechnet man in erster Näherung, indem man die Zentrifugalbeschleunigung und die Änderung der Koriolisbeschleunigung vernachlässigt — was für die hier benutzten Dimensionen weniger als 1 Proz. Fehler macht —, so beschreibt jedes Molekül eine Bahn von der Form einer horizontalen Wurfparabel, und es wird der „Fallraum" $s = \frac{g}{2}t^2 = 2\pi\nu v t^2 = 2\pi\nu\frac{l}{v}$ für $t = \tau = \frac{l}{v}$, wie oben.

Es sei noch darauf hingewiesen, was man hier ohne weiteres sieht, daß es ganz gleich ist, ob die Drehachse durch L hindurchgeht oder nicht, da in dem Ausdruck für die Koriolisbeschleunigung nur die Geschwindigkeit, aber nicht die Koordinaten des Moleküls auftreten.

Man sieht das übrigens auch bei der ersten elementar-anschaulichen Ableitung leicht ein, wenn man bedenkt, daß es nur auf die Relativgeschwindigkeit von L und P ankommt.

Bei den vorstehenden Ableitungen wurde der Umstand, daß die Blende B einen endlichen Abstand von L hat, nicht berücksichtigt. Ist l_1 die Entfernung von L und P, l_2 diejenige von B und P, so gilt die — nur für kleine Werte von s gültige — Formel: $s = \frac{2\pi\nu}{v} l_1 l_2$, was für $l_1 = l_2 = l$ in die oben abgeleitete Formel übergeht[1]).

Fig. 2.



Versuchsanordnung. Bei der Ausführung des Versuches waren Strahlenquelle L, Blende B und Auffangplatte P auf einem Rahmen montiert. Dieser Rahmen saß auf einer Achse, die luftdicht durch den Boden des feststehenden, ständig evakuierten Gefäßes V geführt war und mit ihrem herausragenden Ende mit der Achse eines Motors gekuppelt wurde.

Als Strahlenquelle diente kein gasgefülltes Gefäß, sondern der versilberte Platindraht L (s. Fig. 2), der elektrisch geglüht wurde, so daß die verdampfenden Silberatome nach allen Seiten ausstrahlten. Die Spalte S_1 und S_2 blendeten auf jeder Seite ein schmales Bündel aus, das auf die am Ende des Rahmens R angebrachte Auffangplatte P fiel (s. auch Fig. 3 Querschnitt) und dort einen Silberstrich erzeugte, der bei Ruhe mit dem von den Spalten auf die Auffangplatte geworfenen Lichtbild des Drahtes L zusammenfiel. Bei der Rotation des Rahmens wurde

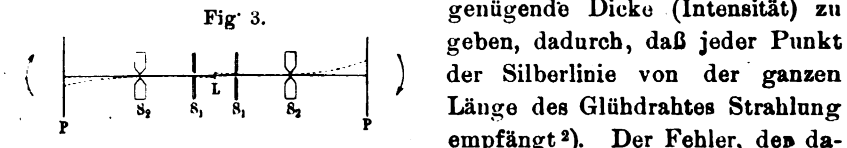
1) Ableitung s. die ausführliche Abhandlung.

dann die auf der Platte P entstehende Silberlinie je nach dem Rotationssinn nach der einen oder der anderen Seite hin verschoben.

Die Verwendung von Silber als Molekülstrahl bietet den großen Vorteil, daß der ganze Versuch bei Zimmertemperatur vorgenommen werden kann, da Silberatome, die auf Oberflächen von Zimmertemperatur auftreffen, sich dort beim ersten Anprall kondensieren[1]).

Eine linienförmige, statt der theoretisch einwandfreieren punktförmigen Strahlenquelle wurde verwendet, um der Silberlinie eine

Fig. 3.



genügende Dicke (Intensität) zu geben, dadurch, daß jeder Punkt der Silberlinie von der ganzen Länge des Glühdrahtes Strahlung empfängt[2]). Der Fehler, der dadurch entsteht, daß die an dieselbe Stelle gelangenden Atome verschieden lange Wege zurücklegen, läßt sich durch geeignete Dimensionierung von Glühdrahtlänge und Plattenabstand unter einen der Meßgenauigkeit entsprechenden Betrag herunterdrücken. Ist a der Abstand von Draht und Auffangplatte, b die halbe Länge des glühenden Drahtstückes, so liegen die Wege der auf die Mitte der Auffangplatte treffenden Moleküle zwischen a und $\sqrt{a^2 + b^2} = a\left(1 + \frac{1}{2}\frac{b^2}{a^2}\right)$ bei kleinem $\frac{b}{a}$. Bei den hier beschriebenen Versuchen war $a = 6$ cm, $b = 1^1/_2$ cm, also der Fehler $\frac{1}{2}\frac{b^2}{a^2} = \frac{1}{32}$.

Der Rahmen R bestand aus Messing und war 7 cm hoch und 12 cm lang.

Der Platindraht L war ungefähr 6 cm lang und hatte einen Durchmesser von 0,4 mm. Die Dicke der Versilberung betrug etwa 0,02 mm. Er wurde an seinem oberen Ende in einer kleinen, am Rahmen R angebrachten Klemmschraube festgeklemmt. Das untere Ende wurde in ein ausgebohrtes Messingklötzchen eingelötet, dessen Bohrung auf einem in den Rahmen eingekitteten Glasstäbchen glitt. Das Messingklötzchen wurde durch die isoliert am Rahmen befestigte Blattfeder F heruntergedrückt, so daß der Platindraht stets gespannt wurde und auch beim Glühen gerade blieb.

Um sicher zu sein, daß die Strahlenquelle auch beim Rotieren ihre Lage nicht änderte, wurde zu beiden Seiten des Drahtes in 8 mm

---

[1]) M. Knudsen, Ann. d. Phys. (4) **50**, 472, 1916. Ebenfalls unter Verwendung eines versilberten Platindrahtes.

[2]) Eine eingehendere Diskussion der den optischen Verhältnissen ganz analogen Intensitätsfrage in der ausführlichen Abhandlung. Die Erreichung einer genügenden Intensität bildet eine Hauptschwierigkeit bei den Versuchen.

Abstand je ein Spalt S_1 von 4 cm Länge und 0,2 mm Breite fest angebracht, dessen Bild vom Spalt S_2 (4 cm lang, 0,2 mm breit) auf die Auffangplatte P entworfen wurde. Verschob sich nun der Draht, so entstand überhaupt kein Bild auf der Auffangplatte, weil dann das vom Spalt S_1 entworfene Bild des Drahtes nicht auf den Spalt S_2, sondern daneben fiel. Da bei der Rotation des Rahmens die nach der Auffangplatte P gelangenden Moleküle nicht genau von der Mitte, sondern etwas seitlich davon ausgehen[1]) (s. Fig. 3), wurde der Draht P in seinem mittleren Teil in Länge von etwa $3^1/_2$ cm auf 0,6 mm Breite ausgewalzt.

Die Auffangplatten P bestanden aus poliertem Messing. Die auftreffenden Silbermoleküle erzeugten auf ihnen einen etwa 0,4 mm breiten bräunlichen Strich. Die Lage seiner Mitte konnte mit Hilfe einer auf den Platten eingeritzten Skala von 0,5 mm Teilstrichabstand auf etwa $^1/_{10}$ bis $^1/_{20}$ mm genau abgelesen werden.

Der Rahmen R war auf der Achse A aus Stahlrohr von 6 mm äußerem Durchmesser montiert. Die Stromzuführung zu dem Platindraht L geschah durch die beiden Schleifringe Sr. Von dem oberen, isoliert auf die Achse aufgesetzten, ging der Strom durch den isoliert durch das Innere der Achse durchgeführten Draht d zu der Feder F und weiter zum unteren Ende von L, von dem unteren Schleifring ging der Strom direkt durch die Achse und den Rahmen zum oberen Ende von L.

Der evakuierte Raum, in dem sich der Rahmen befand, bestand aus der Glasglocke G von 35 cm Höhe und 24 cm innerem Durchmesser, die auf die 1 cm starke quadratische Eisenplatte E von 35 cm Seitenlänge aufgeschliffen war. Zur Dichtung diente Ramsayfett. Vom Hals der Glocke führte ein etwa 2 cm weites Glasrohr zu einem Gefäß mit Kokosnußkohle und von dort ein etwa 1 cm weites Rohr zu einer Kondensationspumpe (K = Pumpe der Firma Hanff & Buest, Berlin). Als Vorpumpe diente eine rotierende Quecksilber-Gaedepumpe. Auf die Eisenplatte E war ein Dreifuß D aufgeschraubt, der eine verstellbare Messingschraube s mit Stahlspitze trug, die als Widerlager für das obere Ende der Achse diente.

Den diffizilsten Teil der Apparatur bildete die luftdichte Durchführung der Achse ins Vakuum, die mit Hilfe eines Vorvakuums folgendermaßen geschah. In das an die Unterseite der Eisenplatte E angeschraubte 4 cm weite Messingrohr M_1 war die Stopfbüchse St eingelötet, in deren Höhlung die gefettete Asbestschnur As eingepreßt war. Außerdem wurde über den unteren Teil der Stopfbüchse noch ein mit Fett gefülltes Gefäß geschoben. Von dem Messingrohr M_1

[1]) Siehe ausführliche Abhandlung.

führte das Ansatzrohr a zur Vorpumpe (Gaedepumpe). Das auf der Oberseite der Eisenplatte E sitzende Messingrohr M_2 war oben durch eine Messingplatte verschlossen, die das die Achse A eng umschließende, aber nicht berührende Messingrohr r trug. In dem durch M_1 und M_2 gebildeten Raum wurde durch die Gaedepumpe ein Vorvakuum von $^1/_{100}$ bis $^1/_{1000}$ mm aufrecht erhalten. Da nun Luft aus diesem Raum in das Hauptvakuum nur durch den engen Zwischenraum zwischen der Achse A und dem Rohr r gelangen konnte, war die auf diese Weise ins Hauptvakuum strömende Luftmenge so gering, daß es keine besonderen Schwierigkeiten machte, das Hauptvakuum auf etwa $^1/_{10\,000}$ mm zu erhalten. Die Prüfung des Vakuums geschah durch je ein Geisslerrohr im Vor- und Hauptvakuum.

Die Grundplatte E war fest auf einem hölzernen Gestell montiert, an dem auch ein kleiner Ventilatormotor angeschraubt war, dessen Achse durch ein kurzes Stück Vakuumschlauch mit dem unteren Ende der Achse A verbunden wurde. Das andere Ende der Achse des Motors war durch eine biegsame Welle mit einem Tourenzähler verbunden.

Die Versuche wurden so ausgeführt, daß zunächst durch mehrstündiges Pumpen, wobei die Kokosnußkohle zunächst erhitzt und dann mit flüssiger Luft oder fester Kohlensäure und Äther gekühlt und der Platindraht etwas vorgeglüht wurde, das erforderliche Vakuum von etwa $^1/_{10\,000}$ mm hergestellt, sodann der Motor angelassen und auf die gewünschte Tourenzahl gebracht und schließlich der Platindraht durch einen Strom von 5 bis 6 Amp. bis zum Schmelzen des Silbers erhitzt. Während das Silber verdampfte, was stets nur wenige Minuten dauerte, wurden Vakuum und Tourenzahl ständig kontrolliert. Die Tourenzahl betrug bei den meisten Versuchen 1500 pro Minute, d. h. $\nu = 25$ Umdrehungen pro Sekunde. Die so auf den Auffangplatten erzeugten Silberstriche waren schwächer und verwaschener als die ohne Rotation erhaltenen und um etwa 0,4 mm gegen diese verschoben. Die Verschiebung lag in der erwarteten Richtung und kehrte sich bei Umkehrung des Rotationssinnes ebenfalls um. Um die Genauigkeit der Messung zu erhöhen, wurden die Abstände zwischen den bei verschiedenen Versuchen mit gleicher Tourenzahl (1500), aber verschiedener Drehrichtung erzeugten Silberlinien bestimmt; sie betrugen 0,7 bis 0,8 mm, die Ablenkung s ist also gleich 0,35 bis 0,40 mm. Die Geschwindigkeit der Silberatome ergibt sich daraus nach der Formel $v = \frac{2\pi\nu l_1 l_2}{s}$ zu 560 bis 640 m/sec, im Mittel 600 m/sec, während sie nach der Gastheorie bei 961°, dem Schmelzpunkt des Silbers, 534 m/sec betragen sollte. Nun

war die Temperatur des verdampfenden Silbers sicher höher als 961°, weil das geschmolzene Silber sich zu Tröpfchen zusammenzieht und die vom Silber befreiten Teile des Platindrahtes wegen ihres höheren Widerstandes höhere Temperatur annehmen, die sich durch Leitung auf die Silbertröpfchen überträgt. Nach der Helligkeit geschätzt dürfte die Temperatur etwa 1200° gewesen sein, was einer Geschwindigkeit von 584 m entspricht. Die Übereinstimmung ist jedenfalls innerhalb der 10 bis 15 Proz. betragenden Meßgenauigkeit befriedigend, zumal bei der Undefiniertheit des auf diese Weise gemessenen Geschwindigkeitsmittelwertes.

Die exaktere Rechnung, die das gleiche Resultat liefert, soll hier nur kurz angedeutet werden. Gemessen wird der Abstand s der Mitte der unverschobenen Linien von der Stelle maximaler Intensität des durch Ablenkung entstandenen Bandes. Bei einer unendlich schmalen Linie gibt dieses s direkt die Ablenkung der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit $\alpha = v\sqrt{\frac{2}{3}}$. Bei einer unverschobenen Linie von der Breite d und der überall gleichen Intensität J_0 ist bei Zugrundelegung des Maxwellschen Verteilungsgesetzes, falls s_α die Ablenkung der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit ist, bei dem durch Ablenkung entstandenen Bande die Intensität J_s im Abstande s von der Mitte unverschobenen Linie:

$$J_s = J_0 \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int\limits_{\frac{s_\alpha}{s+\frac{d}{2}}}^{\frac{s_\alpha}{s-\frac{d}{2}}} e^{-x^2} x^2 \, d\,x.$$

Auswertung des Integrals mit Hilfe der Tabellen von Jahnke-Emde und graphisches Auftragen zeigt, daß die Stelle maximaler Intensität näher an der unverschobenen Linie liegt als s_α, und zwar ist im obigen Falle etwa $s_\alpha - s = 0{,}1$ mm. Also ist $s_\alpha = 0{,}45$ bis $0{,}5$ mm und $\alpha = 450$ bis 500 m/sec, während die Berechnung für 1200° $\alpha = 477$ m/sec ergibt.

Schluß. Die hier beschriebene Methode der Messung der thermischen Molekulargeschwindigkeit stellt zugleich eine neue Methode der Molekular- und Atomgewichtsbestimmung dar. So ist der obige mit Silber ausgeführte Versuch zugleich ein Beweis dafür, daß Silber einatomig verdampft, da, falls das Silbermolekül zwei- bzw. n-atomig wäre, die Ablenkung $\sqrt{2}$- bzw. $\sqrt{n}$-mal so groß hätte gefunden werden müssen. Ich beabsichtige, auf diese Art das Molekulargewicht von

Kohlenstoffdampf zu bestimmen, ein Problem, das mit den bisher bekannten Methoden kaum angreifbar wäre. Sind in dem untersuchten Dampfe verschiedene Molekülgrößen vorhanden, so wird die Linie in ein Band mit mehreren Maximis auseinandergezogen werden, deren Lagen und relative Intensitäten Atomzahlen und relative Mengen der verschiedenen Molekülarten angeben. Falls es gelingt, den Genauigkeitsgrad der Methode genügend weit zu treiben — und das dürfte, soweit ich es jetzt übersehe, möglich sein —, so würde man auch Isotopen damit nachweisen können. Man hat in dem obigen Apparat gewissermaßen einen „Molekülspektrographen", der bei genügender Dispersion für jede Molekül- oder Atomart eine Linie zeigt.

Besonderes Interesse würde eine recht genaue Prüfung des Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes bieten. Nach der Quantentheorie müssen nämlich bei Gasen mit kleinem Molekulargewicht bei hohen Drucken und tiefen Temperaturen geringe Abweichungen auftreten, die für Wasserstoff beim Siedepunkt unter Atmosphärendruck schätzungsweise etwa 1 Proz. betragen dürften. Genauere Angaben über Art und Betrag dieser zu erwartenden Abweichungen lassen sich leider nicht machen — außer etwa, daß bei Annahme von Nullpunktsenergie die kleinen Geschwindigkeiten seltener vorkommen werden als nach Maxwell —, weil die Quantentheorie der Translationsbewegung auf bisher unüberwindliche Schwierigkeiten stößt. Um so wichtiger wäre die experimentelle Untersuchung dieser Abweichungen, und es war gerade dieses Problem, welches mir den Anlaß zu der vorliegenden Untersuchung gab. Leider liegen die Verhältnisse hier auch für das Experiment sehr ungünstig, doch wird vielleicht für die Analyse der kleinen Geschwindigkeiten die Schwerkraft genügende Dispersion geben.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß die obige Methode zum ersten Mal gestattet, Moleküle von einheitlicher Geschwindigkeit herzustellen, und z. B. zu untersuchen, ob Kondensation nur oberhalb oder unterhalb einer bestimmten Geschwindigkeit stattfindet, usw.

Vorliegende Arbeit wurde im Institut für theoretische Physik der Universität in Frankfurt a. M. ausgeführt. Dem Direktor des Instituts, Herrn M. Born, bin ich für die freundschaftliche Art, in der er mir Etat und sämtliche Mittel des Instituts in weitherzigster Weise zur Verfügung stellte, und sein lebhaftes Interesse am Fortgange der Arbeit zu größtem Danke verpflichtet. Ebenso möchte ich dem Institutsmechaniker, Herrn A. Schmidt, für seine ständige Mitarbeit und zahlreiche wertvolle Ratschläge meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Frankfurt a. M., Institut für theoretische Physik, April 1920.

Bemerkung zu meiner Mitteilung „Zur Kenntnis der Kristallgitter".

Von A. Reis.

(Eingegangen am 3. Mai 1920.)

In der genannten Mitteilung[1]) wurde der Satz aufgestellt, daß in jedem Raumgitter[2]) über die Zusammenfassung der Gitterpunkte zu „natürlichen Gruppen" nach geometrischen Kennzeichen eindeutig entschieden werden kann. Der hierfür in § 3 gegebene Beweis scheint mir nun einer Verbesserung zu bedürfen. Es wurde dort nämlich von der Behauptung Gebrauch gemacht, daß die geometrische Addition derjenigen Verbindungsstrecken von Gitterpunkten, die dort als „innere Strecken" definiert wurden, notwendig wiederum eine „innere Strecke" ergeben muß. Dies ist nicht allgemein zutreffend, muß vielmehr in jedem Falle erst nachgeprüft werden.

Da sich unter Berücksichtigung dieses Umstandes die Beweisführung auf dem angegebenen Wege sehr schleppend gestalten würde, möchte ich für den obigen Satz nachstehend einen einfachen Beweis vorbringen.

Zur Auffindung der „natürlichen Punktgruppen" eines Raumgitters wird in folgender Weise verfahren. Zunächst wird ein jeder Gitterpunkt mit einer Zelle umgeben, indem die Verbindungsstrecken mit seinen Nachbarpunkten durch Ebenen senkrecht halbiert werden. Das kleinste von den Ebenen um den Gitterpunkt gebildete Polyeder wählen wir als Zelle. Die Zellen erfüllen den Raum lückenlos und ohne Übergreifung, jede Zelle enthält einen Gitterpunkt. Kristallographisch gleichwertigen Gitterpunkten entsprechen gleichwertige Zellen und umgekehrt; kristallographisch gleichwertigen Verbindungsstrecken entsprechen gleichwertige Zellwände und umgekehrt. Jedes Gitter enthält eine endliche Zahl von kristallographisch ungleichwertigen Zellwänden.

Wir prüfen nun, welche Arten von Zellwänden fortgelassen werden können, ohne die Teilung des Raumes in endliche allseitig begrenzte Zellen aufzuheben. Wir lassen immer nur eine Art von Zellwänden auf einmal weg, aber diese vollständig, d. h. kristallographisch gleichwertige Zellwände müssen entweder alle beibehalten

[1]) ZS. f. Phys. 1, 204—220, 1920.

[2]) „Raumgitter" im allgemeinen Sinne verstanden, entsprechend der Schoenfliesschen Bezeichnung „Punktsystem".

oder alle fortgelassen werden. Die Reihenfolge der Fortlassung wählen wir nach der Länge der zugehörigen Verbindungsstrecken so, daß die Zellwände, welche der kürzesten Verbindungsstrecke entsprechen, zuerst in Fortfall kommen u. s. f., bis wir auf eine Art von Zellwänden stoßen, die für die Aufrechterhaltung endlicher, allseitig begrenzter Zellen unentbehrlich ist. Diese Art von Zellwänden, sowie alle jene, die längeren Verbindungsstrecken zugeordnet sind, behalten wir bei. Die beibehaltenen Zellwände teilen den Raum lückenlos in endliche, allseitig begrenzte Zellen; diese Zellen enthalten die „natürlichen Punktgruppen“.

Aus der Beschreibung des Verfahrens geht unmittelbar hervor, daß für jedes Gitter folgende vier Sätze über die natürlichen Punktgruppen gelten:

1. Die natürlichen Punktgruppen sind eindeutig bestimmbar.

2. Eine Verbindungsstrecke zwischen zwei natürlichen Punktgruppen kann einer Verbindungsstrecke im Innern einer natürlichen Punktgruppe niemals kristallographisch gleichwertig sein.

3. Die kürzeste Verbindungsstrecke zwischen zwei natürlichen Punktgruppen ist länger als die längste Verbindungsstrecke, die zum inneren Zusammenhalt einer natürlichen Punktgruppe unentbehrlich ist.

4. Die „natürlichen Punktgruppen“ sind die größten Punktgruppen des Gitters, für welche die Sätze 2 und 3 zutreffen.

Es bedarf keiner näheren Erläuterung, daß Satz 2 der „ersten Vorschrift“ der zitierten Mitteilung [1]), Satz 3 der „zweiten Vorschrift“ entspricht. In Satz 3 findet die Forderung Ausdruck, daß der Zusammenhalt jeder natürlichen Punktgruppe in sich durch festere Bindungen bewirkt sein muß als der Zusammenhalt von Punktgruppe zu Punktgruppe. Die Gleichsetzung von kürzeren Verbindungsstrecken und festeren Bindungen ist ein roher, aber praktisch wahrscheinlich weitgehend brauchbarer Ansatz, der bei genauerer Kenntnis der Gesetzmäßigkeiten durch einen besseren ersetzt werden kann, ohne die obigen Betrachtungen im übrigen zu ändern.

Zur Veranschaulichung seien einige Beispiele angeführt. Hat in einem Gitter jeder Punkt nur kristallographisch gleichwertige Punkte in gleichen Abständen zu unmittelbaren Nachbarn, so sind alle Zellwände im Gitter kristallographisch gleichwertig, und eine Weglassung von Zellwänden im Sinne unseres Verfahrens kann überhaupt nicht erfolgen. In solchen Gittern gibt es keine Punktgruppen. Zu dieser Klasse von Atomgittern gehören die meisten bisher bekannten Metall-

---

[1]) S. 208.



gitter, sowie Diamant und Silicium; ferner die Alkalihalogenide, Flußspat, Zinkblende (die Atomionengitter).

Im Gitter des Kalkspats kann man die Zellwände zwischen C und O, aber nicht die zwischen Ca und O — im Gitter des Pyrits die Wände zwischen S und S, aber nicht die zwischen S und Fe — wegnehmen. Die Gitter des Kalkspats und des Pyrits sind daher aus zwei Arten von Atomgruppen zusammengesetzt (von denen je eine nur aus einem Atom besteht). In solchen Gittern — sie sollen, wie l. c.[1]) näher begründet wurde, Radikalionengitter genannt werden — sind also ungleichwertige Bindungen derart verteilt, daß bei Weglassung der schwächeren und Beibehaltung der stärkeren Bindungen das Gitter in getrennte Atomgruppen zerlegt wird.

Es sind auch Gitteranordnungen denkbar, bei denen ungleichwertige Bindungen so verteilt sind, daß die stärkeren Bindungen für sich allein ein zusammenhängendes Gerüst bilden, das sich unbegrenzt durch das ganze Gitter erstreckt und das Hohlräume einschließt, in denen die schwächeren Bindungen angeordnet sind. Da derartige Gitter durch ihre Kohäsionseigenschaften vor Radikalionengittern ähnlicher chemischer Zusammensetzung ausgezeichnet sein werden, ist es angebracht, ihnen eine besondere Bezeichnung zu geben; man könnte sie etwa „Wabengitter“ nennen. Es ist naheliegend zu vermuten, daß die durch große Härte ausgezeichneten Silikate und Salze ähnlicher Polysäuren (Titanate, Borate, Phosphate, Niobate, Wolframate usw.) zu dieser Klasse von Gittern gehören. Falls die Spinelle den ihnen von W. H. Bragg[2]) zugeschriebenen Bau besitzen, muß man sie als die einfachsten Vertreter der Wabengitter ansprechen.

Für Molekülgitter — d. h. Gitter, die aus einer einzigen Art von Atomgruppen zusammengesetzt sind — ist röntgenographisch kein einwandfrei festgestelltes Beispiel bekannt; indessen ist es, wie l. c.[3]) ausgeführt wurde, unzweifelhaft, daß fast alle chemischen Verbindungen ohne Salzcharakter sowie einige Elemente Molekülgitter bilden.

Es sei ausdrücklich hervorgehoben, daß die hier vorgeschlagene Abänderung des Beweisganges alle aus dem zu beweisenden Satze gezogenen Folgerungen völlig unberührt läßt. Insbesondere bleibt in Geltung, daß die Bildung der natürlichen Punktgruppen davon unabhängig ist, ob die Gitterpunkte mit Atomen oder mit sonstigen Bausteinen der Materie besetzt gedacht werden.

---

[1]) S. 210.
[2]) Phil. Mag. (6) **30**, 305, 1915.
[3]) S. 218.

Über die Anwendung der Verschiebungsregel auf gleichzeitig α- und β-Strahlen aussendende Substanzen.

Von **Otto Hahn** und **Lise Meitner.**

(Eingegangen am 5. Mai 1920.)

Die chemische Natur der radioaktiven Umwandlungsprodukte ist bekanntlich durch die sogenannte Verschiebungsregel festgelegt. Sendet eine radioaktive Substanz α-Strahlen aus, so ist die Kernladungszahl und damit die Ordnungszahl des Umwandlungsproduktes gegenüber der des Mutterelementes um zwei Einheiten verringert, d. h. das entstehende Element gehört zu der um zwei Stellen weiter links stehenden Gruppe des periodischen Systems. Ist die Umwandlung durch eine β-Strahlenemission bedingt, so steigt die Kernladung des entstehenden Elementes um eine Einheit, das betreffende Element hat seinen Platz im periodischen System um eine Gruppe nach rechts verschoben.

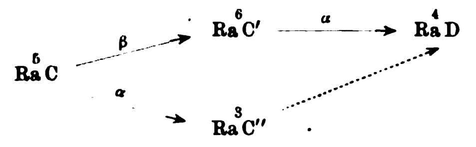
Etwas komplizierter liegen die Verhältnisse, wenn es sich um Substanzen handelt, die gleichzeitig α- und β-Strahlen aussenden. Der Umwandlungsprozeß kann dabei zunächst in zweifacher Weise gedeutet werden. Entweder jedes zerfallende Atom sendet ein α- und ein β-Teilchen aus, oder ein Teil der Atome zerfällt unter α-Strahlenemission, ein anderer Teil unter β-Strahlenemission. Im ersten Falle müßte das entstehende Element seinen Platz im periodischen System um eine Gruppe weiter nach links haben. Derartige Umwandlungsprozesse sind bisher niemals beobachtet worden. Im zweiten Falle entstehen aus dem e i n e n Element entsprechend seinem dualen Zerfall z w e i neue Elemente, es tritt eine sogenannte Verzweigung ein.

Beispiele für solche Verzweigungen bilden die C-Körper aller drei radioaktiven Reihen.

Diese sind bekanntlich Wismutisotope, gehören also in die fünfte Gruppe des periodischen Systems. Das durch α-Strahlenemission entstehende Umwandlungsprodukt gehört daher der dritten Gruppe an und ist ein Isotop des Thalliums, das durch β-Strahlen gebildete Element hat seinen Platz in der sechsten Gruppe und ist ein Isotop des Poloniums. Da die Thalliumisotope ihrerseits β-Strahler, die Poloniumisotope α-Strahler sind, vereinigen sich beide Zweige in der Bildung von vierwertigen Bleiisotopen, es kommt daher hier nicht



zur vollständigen Ausbildung zweier getrennter Reihen. Zur Veranschaulichung sei hier das Zerfallsschema für Ra C angeschrieben:



Die oberhalb der chemischen Symbole angeschriebenen Zahlen geben die Gruppe des periodischen Systems an, in die das betreffende Element gehört.

Eine besondere Stellung nimmt die Entstehung der Actiniumreihe aus der Uranreihe ein. Hier findet nämlich eine Verzweigung statt, obwohl nur eine Strahlenart, nämlich α-Strahlen ausgesendet werden, wie das nachstehende Schema erkennen läßt:

$\overset{6}{\mathrm{U}}$ II — 97 Proz. α → $\overset{4}{\mathrm{Jo}}$ — α → Radiumreihe

$\overset{6}{\mathrm{U}}$ II — 3 Proz. α → $\overset{4}{\mathrm{UY}}$ — β → $\overset{5}{\mathrm{Pa}}$ → Actiniumreihe.

Man muß wohl annehmen, daß Uran II aus irgend einem Grunde α-Strahlen verschiedener Energie, also verschiedener Reichweite aussendet, die dann die Entstehung der zwei getrennten Reihen bedingen. Ein experimenteller Nachweis der verschiedenen Reichweiten ist bei dem geringen Prozentsatz der α-Strahlen, die zur Actiniumreihe führen, nicht zu erwarten, besonders wenn man berücksichtigt, daß die α-Strahlen von Uran II nur gemeinsam mit denen von Uran I untersucht werden können.

Außerdem gibt es aber noch mehrere radioaktive Substanzen, für die, obwohl sie gleichzeitig α- und β-Strahlen aussenden, nur das der α-Strahlenemission entsprechende Umwandlungsprodukt bekannt ist, und zwar ist dies der Fall beim Radium, Radiothor und Radioactinium.

Es lag nahe, auch bei diesen Körpern nach dem der β-Strahlenemission entsprechenden Umwandlungsprodukt zu suchen. Wir haben derartige Versuche für das Radium und das Radioactinium ausgeführt.

Das Radium.

Das Radium sendet α-Strahlen von der Geschwindigkeit $1{,}50 \cdot 10^9$ cm aus und verwandelt sich hierbei aus einem zweiwertigen Element in die nullwertige Radiumemanation. Außerdem besitzt es aber noch eine β-Strahlung, die sich aus zwei Gruppen homogener



β-Strahlen zusammensetzt mit den Geschwindigkeiten von $1{,}95 \cdot 10^{10}$ cm (65 Proz. Lichtgeschwindigkeit) und $1{,}56 \cdot 10^{10}$ cm [52 Proz. Lichtgeschwindigkeit [1])]. Diese β-Strahlung bedingt nach dem Verschiebungssatz eine Umwandlung in ein dreiwertiges Element, ein Isotop des Actiniums.

Aus einer früheren Arbeit über die β-Strahlen des Radiums [2]) können wir einen Überschlag machen, wie groß ungefähr der Prozentsatz der β-strahlenden Radiumatome sein muß. Unter Berücksichtigung der von uns dort angegebenen Intensität und Absorbierbarkeit der β-Strahlen des Radiums, des Ra B und Ra C berechnet man, daß rund 8 Proz. aller zerfallenden Radiumatome β-Strahlen aussenden. Dabei ist allerdings vorausgesetzt, daß die durchschnittliche Gesamtionisation des einzelnen β-Strahles von Ra, Ra B und Ra C gleich groß angenommen werden kann. Bei den von uns seinerzeit eingehaltenen Versuchsbedingungen ist diese Annahme der Größenordnung nach sicher zulässig.

Man kann also erwarten, daß beim Radium eine Verzweigung eintritt, derart, daß rund 92 Proz. der zerfallenden Radiumatome sich in Radiumemanation umwandeln und etwa 8 Proz. in ein dreiwertiges mit Actinium isotopes Element übergehen.

Um dieses dreiwertige Element zu finden, muß man Radium so verarbeiten, als ob man daraus Actinium abscheiden wollte. Derartige Verarbeitungen sind schon vor längerer Zeit von Soddy [3]) einerseits, von Paneth und Fajans [4]) andererseits ausgeführt worden, als es sich darum handelte, die von den betreffenden Forschern erwogene Möglichkeit zu prüfen, daß Radium die Muttersubstanz des Actiniums sei. Die Versuche verliefen bekanntlich negativ, was nach den jetzigen Kenntnissen über den Ursprung des Actiniums selbstverständlich ist. Sie beweisen aber nichts gegen die hier vorgebrachte Annahme, daß aus dem β-strahlenden Radium ein mit Actinium isotoper Körper sich bilden sollte, denn sowohl Soddy wie Paneth und Fajans versuchten die Entstehung der Actiniumreihe aus dem Radium nur mittelbar durch die für diese Reihe charakteristische Actiniumemanation nachzuprüfen. Sie führten zwar in der Lösung eines sehr starken alten Radiumpräparates nach Zusatz von etwas Lanthan eine für die Abscheidung des Actiniums notwendige Fällung aus, das Fällungsprodukt wurde aber nicht auf etwa vor-

[1]) O. v. Baeyer, O. Hahn und L. Meitner, Phys. ZS. **12**, 1099—1101, 1911.
[2]) O. Hahn und L. Meitner, ebenda **10**, 741—745, 1909.
[3]) F. Soddy, Nature **91**, 634, 1913.
[4]) F. Paneth und K. Fajans, Wien. Ber. **123**, 1627—1634, 1914.

handenes Actinium, sondern nur auf Actiniumemanation untersucht. Es hätte also sehr wohl ein Isotop des Actiniums vorhanden sein können, ohne daß es sich bei dieser Art der Untersuchung bemerkbar gemacht hätte.

Unsere Versuche wurden also derart ausgeführt, daß aus der zu prüfenden Radiumlösung nach Zusatz geeigneter Fällungsmittel ein Niederschlag erzeugt wurde, der den actiniumartigen Körper enthalten mußte; dieser Niederschlag wurde dann nach entsprechender Reinigung auf α- und β-Strahlen geprüft und seine Änderung mit der Zeit messend verfolgt. Gleichzeitig wurde zur Kontrolle aus einem viel schwächeren Mesothorpräparat in genau derselben Weise das mit dem Actinium isotope Mesothor 2 ausgefällt, um sicher zu stellen, daß die verwendete Arbeitsweise tatsächlich zur Abscheidung der gesuchten Substanz führen mußte.

Es sei gleich hier erwähnt, daß die Versuche mit dem Radium völlig negativ verliefen; es wurde keinerlei Andeutung für die Existenz eines aus dem Radium entstehenden aktiven Actiniumisotops gefunden.

Um zu zeigen, innerhalb welcher Grenzen dieser Schluß gezogen werden kann, sei ein Versuch mit den gefundenen Aktivitätszahlen hier genauer wiedergegeben.

Verwendet wurde ein schön kristallisiertes Radiumbariumchlorid, das seit 12 bis 15 Jahren einer chemischen Bearbeitung nicht unterzogen worden war. Eine Menge, die 0,14 mg reinem $RaBr_2$ entsprach, wurde in mit Salzsäure angesäuertem Wasser gelöst, von einer Spur Trübung, deren Aktivität im Vergleich zur Gesamtaktivität zu vernachlässigen war, abfiltriert und dann nach dem Aufkochen durch längeres Durchperlen eines Luftstromes durch die heiße Lösung von der Emanation und dem schnell zerfallenden aktiven Niederschlag befreit. Dann wurde nach Zugabe von je einigen Milligramm $BiCl_3$ und Bleiacetat durch Einleiten von H_2S das $RaD + E + F$ abgeschieden. Nach dem Abfiltrieren wurde wieder auf dem Wasserbade unter gleichzeitigem Durchperlen von Luft erhitzt, um den H_2S zu beseitigen, und dann nach erneuter Zugabe einiger Milligramm Wismut- und Bleisalz ein zweiter H_2S-Niederschlag gemacht, um sicher zu sein, daß alles $RaD + E + F$ auch ausgeschieden war.

Die Aktivität des zweiten Niederschlages betrug 5 Prom. von der des ersten, und diese minimale Aktivität rührte wohl zum größten Teil von Spuren nicht ausgewaschenen Radiums her.

Das Filtrat dieses zweiten H_2S-Niederschlages war also sicher frei von $RaD + E + F$; wieder wurde der H_2S auf dem Wasserbade

entfernt und dann in die klare Radiumlösung 10 mg $FeCl_3$ gegeben und das Eisen mittels reinem Ammoniak ausgefällt.

Der Niederschlag wurde gut ausgewaschen und nach jedesmaligem Zusatz von 10 mg $BaCl_2$ zweimal mit Ammoniak umgefällt. Das Barium wurde zugesetzt, um das Mitreißen von Radium mit dem Eisen möglichst zu verringern. Der auf diese Weise gereinigte Ammoniakniederschlag müßte den actiniumartigen Körper enthalten.

Er wurde nach dem Trocknen auf einem Aluminiumblech montiert und in getrennten Elektroskopen auf α- und β-Strahlen untersucht. Die sehr geringe Aktivität nahm während der ersten Stunden noch ab und rührte hauptsächlich von Spuren aktiven Niederschlages her. Die direkt beobachtete geringste Aktivität des Ammoniakfilters gemessen an den durchdringenden α-Strahlen, zeigte einige Stunden, nach der Abscheidung in willkürlichem Maße den Wert 6. Dieser Wert stieg innerhalb einiger Wochen auf rund 34 und ist seit dieser Zeit praktisch konstant.

Die Aktivität des zu dem Versuche verwendeten Radiumpräparates würde, wenn unter gleichen Bedingungen zur Messung gebracht, den Wert $5{,}3 \cdot 10^6$ ergeben. Die Radiumausgangsmenge ist an Aktivität also fast 1000000 mal so stark, als der mit Ammoniak ausgefällte Niederschlag, und ganz ähnlich lag das Verhältnis für die β-Strahlen, deren Aktivität im einige Stunden alten Ammoniakniederschlag bedeutend schwächer war, als der natürliche Abfall des Elektroskops.

Ganz analoge Versuche wurden mit anderen Radiumpräparaten ähnlicher Stärke ausgeführt; statt des Eisenzusatzes wurde auch Lanthan und Zirkon verwendet. Das Resultat war praktisch genau dasselbe, weshalb auf genaue Zahlenangabe hier verzichtet werden kann. Da die gefundene Aktivität mindestens 10000 mal kleiner war, als der theoretisch zu erwartende Wert, so erübrigt es sich, bei diesen minimalen Aktivitäten den Nachweis zu erbringen, von was für Substanzen sie herrührten. Radiothor ist in dem Niederschlage zu erwarten, da das Radium ja immer spurenweise Mesothor enthält und das daraus entstandene schnell zerfallende Mesothor 2 und das beständige Radiothor mit Ammoniak ausgefällt werden. In einem Falle wurde in dem Ammoniakfilter etwas mehr Radiothor nachgewiesen, als man aus dem Mesothorgehalt des Radiums erwarten konnte. In diesem Falle liegt aber ein starker Verdacht einer Infektion mit Mesothor infolge Verwendung alter Gläser vor.

Die geschilderten Versuche haben demnach ein negatives Resultat ergeben, es konnte kein mit Actinium isotopes Umwandlungsprodukt aus dem Radium nachgewiesen werden.



Bevor aus diesem Befund der Schluß gezogen werden kann, daß das gesuchte Umwandlungsprodukt tatsächlich nicht existiert, müssen erst noch alle anderen Erklärungsmöglichkeiten widerlegt werden.

Es gibt drei solcher Erklärungsmöglichkeiten.

1. Die angewendete Fällungsmethode war nicht unbedingt geeignet, den actiniumartigen Körper abzuscheiden.

2. Der Körper wurde abgeschieden, besitzt aber eine so kurze Lebensdauer, daß er zur Zeit der Messung nicht mehr vorhanden war.

3. Die Lebensdauer der gesuchten Substanz ist so groß, daß in dem etwa 12 Jahre alten Radium nur sehr wenig von dieser Substanz vorhanden sein konnte und ihre entsprechend schwache Strahlung sich der Beobachtung entzieht.

Zu 1. Es ist ja bekannt, daß Actinium mit Ammoniak nicht immer quantitativ ausfällt. Vor allem scheint es, ähnlich wie das Lanthan, beim Auswaschen mit destilliertem Wasser teilweise wieder kolloidal in Lösung gehen zu können. Doch ist diese Gefahr bei Eisenzusatz augenscheinlich geringer als bei Lanthanzusatz. Zur sicheren Kontrolle wurde aber ein Versuch mit einem viel schwächeren Mesothorpräparat in ganz derselben Weise durchgeführt, wie oben beim Radium beschrieben. Das mit dem Actinium isotope Mesothor 2 wurde mit Leichtigkeit abgeschieden und im Ammoniakniederschlag als solches nachgewiesen. Und die Untersuchung der Waschwässer auf wiedergelöstes Mesothor 2 ergab keine irgendwie nennenswerten Mengen an diesem.

Zu 2. Hätte das gesuchte dreiwertige Element eine außerordentlich kurze Lebensdauer, so müßte sein Umwandlungsprodukt nachweisbar sein, wenn man nicht die wenig wahrscheinliche Annahme noch zu Hilfe nehmen will, daß dieses Umwandlungsprodukt strahlenlos resp. stabil ist. Aber selbst wenn das der Fall wäre, müßte sich das kurzlebige dreiwertige Zerfallsprodukt bei der Messung der Anstiegskurven von entemaniertem Radium geltend machen. Außerdem hätte man dann auch bei der Aufarbeitung größerer Mengen Pechblende, je nachdem ob das Actiniumisotop α- oder β-strahlend ist, entweder größere Mengen eines neuen Alkalimetalles (Ekacäsium) oder ein Thoriumisotop vom Atomgewicht 226 finden müssen.

Zu 3. Gegen eine sehr lange Lebensdauer sprechen, wenn man nicht etwa unnachweisbare Strahlen voraussetzen will, folgende Tatsachen. Die aus Pechblende hergestellten Actiniumpräparate, die natürlich auch das aus dem Radium entstehende Actiniumisotop enthalten müssen, zeigen eine Halbwertszeit von 20 Jahren. Berücksichtigt man, daß das Actinium zu 3 Proz. aus dem Uran, das



gesuchte Isotop zu rund 8 Proz. aus dem Radium entstehen muß, so kann die Lebensdauer des Actiniumisotops auch höchstens 20 Jahre betragen. Da nun das von uns verwendete Radium 12 bis 15 Jahre alt war, so hätte es bereits über $^1/_4$ der Gleichgewichtsmenge des gesuchten Zerfallsproduktes enthalten müssen, das bei der verwendeten Ausgangsmenge Radium mit Leichtigkeit nachzuweisen gewesen wäre.

Einen noch gewichtigeren Einwand gegen eine sehr große Lebensdauer bietet der Umstand, daß es F. Giesel bei sehr starken Actiniumpräparaten nicht gelang, ein besonderes optisches Spektrum zu beobachten. Diese Präparate hätten das langlebige Isotop, falls dieses existiert, unbedingt enthalten müssen, und zwar in so beträchtlicher Menge, daß es ein eigenes optisches Spektrum hätte erkennen lassen müssen.

Es scheint demnach der Schluß unvermeidbar, daß der β-Strahlung des Radiums keine entsprechende Atomumwandlung in ein dreiwertiges Element entspricht.

Bevor wir auf die Erörterung dieses Ergebnisses eingehen, sollen vorher noch die entsprechenden Versuche mit Radioactinium beschrieben werden.

Radioactinium.

Das Radioactinium ist ein Isotop des Thoriums, gehört also der vierten Gruppe des periodischen Systems an. Es sendet α-Strahlen von $1{,}68 . 10^9$ cm Geschwindigkeit aus und bildet dabei das zweiwertige mit Radium isotope Thorium X. Außerdem emittiert es aber auch β-Strahlen, deren mittlerer Absorptionskoeffizient für Aluminium rund $170\,\mathrm{cm}^{-1}$ ist. Man kann daraus schließen, daß die mittlere Geschwindigkeit der Strahlen 65 bis 70 Proz. Lichtgeschwindigkeit beträgt. Die Aufnahme der magnetischen Spektra der β-Strahlen von Radioactinium und seinen Zerfallsprodukten[1]) gestattete nicht eine absolut eindeutige Zuordnung der erhaltenen β-Strahlengruppen zu den einzelnen Zerfallsprodukten. Nach der Absorbierbarkeit der β-Strahlen des Radioactiniums ist es aber ziemlich wahrscheinlich, daß ihm, abgesehen von langsameren Strahlen, die Gruppen von 67 und 60 Proz. Lichtgeschwindigkeit angehören.

Jedenfalls muß man aber erwarten, daß durch diese β-Strahlung aus dem vierwertigen Radioactinium ein fünfwertiges mit Protactinium isotopes Element entsteht. Aus früheren Versuchen[2]) können wir auch den zu erwartenden Prozentsatz schätzen. Wir hatten gefunden,

[1]) O. v. Baeyer, O. Hahn und L. Meitner, Phys. ZS. **14**, 321—323, 1913.
[2]) O. Hahn und L. Meitner, ebenda **14**, 752—758, 1913.



daß unter den von uns eingehaltenen Meßbedingungen sich die β-Strahlung des Radioactiniums an der Gesamtaktivität des Radioactiniums + Zerfallsprodukten zu rund 7 Proz. beteiligt. Berücksichtigt man, daß die β-Strahlen, bevor sie zur Messung gelangten, 0,05 mm Aluminium durchdringen mußten und daß der Absorptionskoeffizient der β-Strahlen des Radioactiniums $170\,cm^{-1}$, der der β-Strahlen des aktiven Niederschlages $28\,cm^{-1}$ beträgt, so findet man, daß von 100 sich umwandelnden Radioactiniumatomen rund 13 unter Aussendung von β-Strahlen zerfallen. Es müßten also 13 Proz. des Radioactiniums in ein Isotop des Protactiniums umgewandelt werden.

Als Ausgangsmaterial bei der Suche nach diesem isotopen Körper dienten zwei Actiniumpräparate, die beide von der Chininfabrik Braunschweig bezogen wären, das eine vor einer längeren Reihe von Jahren, das andere erst kürzlich. Das ältere schwächere Präparat war, auf gleiche Schichten Uranoxyd bezogen, etwa 70mal stärker als Uran, das neuere rund 4000mal stärker.

Von dem schwächeren Actinium wurden 0,2 g mit etwa 10 mg Tantalsäure versetzt und auf dem Wasserbade längere Zeit mit Flußsäure unter Zusatz von etwas Schwefelsäure behandelt. Wie wir in früheren Arbeiten gezeigt haben[1]), geht dabei das tantalähnliche Protactinium in Lösung, das Actinium und das Radioactinium usw. bleiben ungelöst zurück. Das klare Flußsäurefiltrat wird eingedampft, die Schwefelsäure abgeraucht, schwach geglüht und der Glührückstand mit Königswasser gekocht. Mit dem Tantal bleiben dann eventuell vorhandenes Protactinium oder dessen Isotope ungelöst zurück. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen gelangte das Tantalfilter direkt als solches zur Messung.

Die gefundene Aktivität war äußerst gering, und diese rührte noch ganz oder zum größten Teile von Radioactinium her, das bei der Flußsäurebehandlung in Lösung gegangen war und nach dem Glühen sich in Königswasser nicht mehr vollständig gelöst hatte. Bei zwei mit gleichen Mengen Actinium angestellten Versuchen betrug die α-Aktivität 12,3 bzw. 2,5 in willkürlichen Einheiten gemessen. Die α-Aktivität der verwendeten 200 mg betrug dagegen $1{,}5 \cdot 10^5$. Bei dem Tantal befand sich also sicher weniger als ein Zehntausendstel der Gesamtaktivität.

Ein anderer Versuch wurde mit dem sehr viel stärkeren, jüngeren Actiniumpräparat durchgeführt. Es gelangten 46,6 mg zur Verwendung mit einer berechneten α-Aktivität von rund $2 \cdot 10^6$. Das in der

---

[1]) Z. B. O. Hahn und L. Meitner, Chem. Ber. **52**, 1812—1828, 1919.

oben angegebenen Weise daraus hergestellte Tantalfilter zeigte anfänglich eine Aktivität von rund 16, die sich wiederum durch ihren Verlauf als zum größten Teil vom Radioactinium herrührend erwies. Aber selbst die 16 Einheiten sind weniger als $^1/_{100\,000}$ der α-Aktivität des Ausgangsmaterials.

Die β-Aktivität aller Tantalfilter war so gering, daß eine einwandfreie Messung nicht möglich war.

Zur Kontrolle wurde noch ein Versuch in der Weise durchgeführt, daß dem Actinium eine geringe Menge Protactinium zugegeben und dies nach derselben Methode, wie oben angegeben, wieder abgetrennt wurde. Die α-Aktivität des zugegebenen Pa betrug etwa 1 Prom. von der des Actiniums. Die Abtrennung gelang ohne erhebliche Schwierigkeit und das erhaltene Produkt unterschied sich in seinem radibaktiven Verhalten nicht von den bekannten Eigenschaften des Protactiniums; ein unbekanntes Isotop ließ sich nicht erkennen. Es wäre höchstens noch, wie beim Radium, mit der Möglichkeit zu rechnen, daß entweder ein ganz kurzlebiges oder ein nicht strahlendes langlebiges Produkt vorläge.

Auf ein ziemlich kurzlebiges Produkt wurde dadurch geprüft, daß die Verarbeitungszeit möglichst herabgesetzt wurde. Auf diese Weise gelang es, die Messung 60 Minuten nach Beginn der Flußsäurefiltration vorzunehmen. Der Erfolg war derselbe wie vorher. Daß ein noch kurzlebigeres Produkt sich aus dem Radioactinium bilde, ist übrigens durch frühere Versuche von uns als in hohem Maße unwahrscheinlich nachgewiesen [1]). Wir hatten nämlich in diesen Versuchen gezeigt, daß die Form der Anstiegskurven von Actinium X aus frisch hergestellten reinen Radioactiniumpräparaten das Vorhandensein eines kurzlebigen Zwischenproduktes zwischen Ra Ac und Ac X ausschließt.

Was ein nichtstrahlendes Protactiniumisotop anbelangt, so ist die Möglichkeit seiner Existenz nicht direkt auszuschließen. Da es ein Atomgewicht von etwa 230 besitzen müßte, so würde es vermutlich allmählich unter Bildung weiterer Umwandlungsprodukte zerfallen. Bis jetzt haben sich aber in etwa $1^1/_2$ jähriger Messung der nach oben hergestellten Tantalfilter irgendwelche deutliche Änderungen der minimalen Aktivität nicht bemerkbar gemacht.

Das Ergebnis dieser Versuche ist also das gleiche, wie beim Radium. Es wurden keinerlei Anhaltspunkte dafür gefunden, daß

[1]) O. Hahn und L. Meitner, Phys. ZS. **14**, 752—758, 1913.



bei dem Zerfall des Radioactiniums eine seiner β-Strahlung entsprechende Menge eines Isotops des Protactiniums sich bildet.

Beim Radiothor liegen die Verhältnisse ähnlich wie beim Radioactinium. Es sendet außer seiner α-Strahlung zwei Gruppen homogener β-Strahlen [51 Proz. und 47 Proz. Lichtgeschwindigkeit [1])] aus, denen eine Umwandlung in ein Isotop des Protactiniums entsprechen müßte. Eindeutige Resultate können wir hierüber nicht angeben, da die Abscheidung des Protactiniums aus Thormineralien mit Schwierigkeiten verbunden ist.

Diskussion der Ergebnisse. Bei der Diskussion der erhaltenen Resultate wollen wir uns im wesentlichen an die Verhältnisse beim Radium halten, da diese am klarsten liegen.

Wir haben gesehen, daß der β-Strahlung des Radiums allem Anscheine nach keine entsprechende Atomumwandlung zugehört. An der allgemeinen Gültigkeit der Verschiebungsregel ist wohl nicht zu zweifeln. Wenn man nicht etwa die Annahme machen wollte, daß gleichzeitig mit jedem β-Strahl ein Wasserstoffkern emittiert wird, so daß lediglich die Entstehung eines Isotopes von einem um eine Einheit geringeren Atomgewicht [2]) hervorgerufen würde, so wird man zu dem Schluß gedrängt, daß die beobachteten β-Strahlen, obwohl sie aus zwei homogenen Gruppen von 65 und 52 Proz. Lichtgeschwindigkeit bestehen, nicht aus dem Kern des Atoms stammen. Nimmt man noch die nicht unwahrscheinliche Hypothese hinzu, daß die ursprüngliche Geschwindigkeit aller dieser β-Strahlen 65 Proz. Lichtgeschwindigkeit beträgt, und daß die zweite Gruppe von 52 Proz. Lichtgeschwindigkeit durch eine nach dem Emissionsakt sekundär eintretende Energieabgabe (etwa Umwandlung in γ-Strahlung) zustande kommt, so hat man danach das schwierige Problem vor sich, die spontane Emission homogener sehr schneller Elektronen ($v = 1{,}95 \,.\, 10^{10}$ cm), die nicht aus dem Kern kommen, zu erklären.

Man könnte nun die Annahme machen [3]), daß die α-Strahlen des Radiums unter gewissen Bedingungen Energie an Elektronen übertragen und so sekundär die schnellen β-Strahlen hervorrufen. Aus den Gesetzen des elastischen Stoßes folgt aber, daß die α-Strahlen beim Zusammenstoß mit Elektronen maximal das Doppelte ihrer

---

[1]) O. v. Baeyer, O. Hahn und L. Meitner, Phys. ZS. **16**, 6—7, 1915.

[2]) Die experimentell gefundenen Atomgewichte wären mit dieser Annahme durchaus vereinbar. Die Abweichung des direkt bestimmten Atomgewichtes des Radiums von dem aus dem Atomgewicht des Urans theoretisch berechneten fände sogar auf diese Art ihre Aufklärung.

[3]) K. Fajans, Radioaktivität, 2. Aufl. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1920, S. 79.

eigenen Geschwindigkeit zu übertragen vermögen. Da diese Eigengeschwindigkeit für die α-Strahlen des Radiums $1{,}5 \cdot 10^9$ cm beträgt, können durch Zusammenstoß mit diesen α-Strahlen Elektronen niemals die Geschwindigkeit von $1{,}95 \cdot 10^{10}$ cm erlangen.

Wir müssen uns begnügen, unsere experimentellen Befunde wiederzugeben, ohne eine befriedigende Erklärung für sie zu haben. Erwähnt sei hier noch, daß man für die Umlaufsgeschwindigkeit der innersten Ringelektronen (K-Ring), wenn man mit der einfachen Bohrschen Formel ohne Berücksichtigung der Kernabschirmung rechnet, den Wert von 63,8 Proz. Lichtgeschwindigkeit für das Radiumatom erhält. Das ist fast genau die Geschwindigkeit, die die ausgesendeten β-Strahlen besitzen. Doch scheint es uns zwecklos, auf diesen Umstand, der möglicherweise ein bloßer Zufall ist, irgendwelche Spekulationen aufzubauen.

Zum Schluß möchten wir noch erwähnen, daß alle bei den beschriebenen Versuchen erhaltenen Präparate noch fortlaufend auf Aktivitätsänderungen untersucht werden, um sicherzustellen, ob nicht doch irgendwelche langlebigen Produkte vorhanden sind.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie.



Zur Thermodynamik des chemischen Gleichgewichtes in kondensierten Gemischen.

Von H. Cassel.

(Eingegangen am 14. Mai 1920.)

§ 1. Die Definition des physikalischen Gemisches, wonach bei seiner Entstehung die beteiligten Körper keinerlei chemische Veränderung erfahren, unterliegt keinem Zweifel. Jedoch fehlt ein allgemein anerkanntes Merkmal, um ein festes oder flüssiges physikalisches Gemisch von einem System im chemischen Gleichgewicht zu unterscheiden.

Chemische Analyse erbringt keinen Nachweis für nur im Gemisch existenzfähige Reaktionsprodukte. Schmelzpunktsdiagramme ermöglichen nur unsichere Rückschlüsse auf die Konstitution bei höheren Temperaturen. Optische Methoden, die vielleicht entscheiden könnten, sind noch nicht zur Anwendung gelangt.

Die klassische Wärmelehre gestattet nur Aussagen über unendlich verdünnte Lösungen.

van der Waals' „Molekulartheorie eines Körpers, der aus zwei verschiedenen Stoffen besteht"[1]), ist so allgemein gehalten, daß es sehr gut denkbar erscheint, sie umfasse außer der teilweisen Löslichkeit auch den Fall der unvollständigen chemischen Reaktion.

Speziellere Annahmen über gegenseitige Kohäsion, die van Laar[2]) nach dem Vorgange Berthelots in die van der Waalssche Theorie einführt, vereinfachen zwar die mathematische Behandlung, bedeuten aber letzten Endes nichts mehr als Aufstellung in weiten Grenzen willkürlicher Nominaldefinitionen für vermeintlich normale Gemische. Den Tatsachen vermag diese Theorie nicht in vollem Umfange gerecht zu werden, denn sie ergibt z. B. für die Mischungswärme einen Ausdruck, der im allgemeinen von der Temperatur unabhängig sein soll, während die Beobachtung[3]) lehrt, daß die Mischungswärme in hohem Grade von der Temperatur abhängt.

§ 2. Dolezalek[4]) erblickt im geradlinigen Verlaufe der Dampfspannungsisotherme (Dampfdruck des Gemisches als Funktion des Molbruches) ein notwendiges und im allgemeinen hinreichendes Kriterium des physikalischen Gemisches. Jede Abweichung vom linearen

[1]) ZS. f. phys. Chem. 5, 133, 1890.
[2]) Ebenda 72, 725, 1910.
[3]) Vgl. z. B. E. Bose, ZS. f. phys. Chem. 65, 458, 1909.
[4]) ZS. f. phys. Chem. 64, 727, 1908.

Dampfdruckgesetz soll durch chemische Vorgänge bei der Mischung zu erklären sein.

Diese Auffassung stützt sich im wesentlichen auf folgende Erfahrung: Die Dampfspannungskurve eines bestimmten Gemisches zeigt bei verschiedenen Temperaturen verschieden große, je nach der Natur der Komponenten positive oder negative Abweichungen von der Geraden. Stets findet mit wachsender Temperatur eine allmähliche Abflachung der Druckisotherme statt, bis sie bei weiterer Temperatursteigerung geradlinig bleibt. Die Form der Dampfdruckisotherme ist nur dann unabhängig von der Temperatur, wenn sie linear ist.

Ein typisches Beispiel derartigen Verhaltens bieten die Benzol-Toluolgemische, die kürzlich A. Schulze[1]) diskutiert hat.

§ 3. Die Frage ist nun: Steht die Theorie von Dolezalek, die mit den beiden Hauptsätzen der Wärmelehre verträglich ist, im Widerspruch zur neueren Thermodynamik, oder ist sie eine Folge derselben und etwa mit den neueren Theoremen äquivalent, oder enthält sie ihrerseits ein neues Prinzip?

§ 4. Das Nernstsche Wärmetheorem stellt in der Formulierung von Planck[2]) den Wert der Entropie eines homogenen kondensierten Gemisches dar:

$$S_m = \int_0^T \frac{Cpm}{T}\, dT - R\Sigma n \ln c,$$

wenn die Komponenten des Gemisches mit n_1, n_2 usw. Molekülen im Gemisch vertreten sind und

$$c_1 = \frac{n_1}{\Sigma n}$$

usw. die molekularen Konzentrationen bedeuten. Dementsprechend ist die Entropie eines reinen Stoffes:

$$S = \int_0^T \frac{Cp}{T}\, dT.$$

Das Symbol eines binären physikalischen Gemisches sei:

$$|n_1 m_1, \quad n_2 m_2|,$$

wobei wir voraussetzen, daß die Zahl der Moleküle stets unverändert bleibt.

---

[1]) Ann. d. Phys. (4) **59**, 73, 1919.

[2]) Thermodynamik, 3. Aufl. 1911, S. 279. Wir schließen uns hier der Bezeichnungsweise von Planck an.

Die Differenz der Entropien im gemischten und ungemischten Zustande ist dann

$$\varDelta S = \int_0^T \frac{\varDelta Cp}{T} dT - R\Sigma n \ln c, \tag{1}$$

worin $\varDelta Cp$ die Differenz der Wärmekapazitäten nach und vor der Mischung bedeutet.

Wir setzen ferner voraus, daß auf gesättigte Dämpfe die Gesetze idealer Gase anwendbar sind, und daß die Volumänderung beim Vermischen nur eine verschwindend kleine Energieänderung bedingt. Dann ist Änderung der freien Energie und Wärmetönung

$$\varDelta F = -RT\left\{n_1 \ln \frac{P_1}{p_1} + n_2 \ln \frac{P_2}{p_2}\right\} \tag{2}$$

und

$$\varDelta U = RT^2 \frac{d}{dT}\left\{n_1 \ln \frac{P_1}{p_1} + n_2 \ln \frac{P_2}{p_2}\right\}, \tag{3}$$

wo P den Sättigungsdruck der reinen Körper, p ihren Partialdruck über dem Gemisch bezeichnet.

Nun gilt für isotherme reversible Prozesse die Gleichung

$$\varDelta S = -\frac{\partial}{\partial T}\varDelta F.$$

Daher folgt aus (1) und (2)

$$\int_0^T \frac{\varDelta Cp}{T} dt - R(n_1 \ln c_1 + n_2 \ln c_2) = R\left(n_1 \ln \frac{P_1}{p_1} + n_2 \ln \frac{P_2}{p_2}\right)$$
$$+ RT\frac{d}{dT}\left(n_1 \ln \frac{P_1}{p_1} + n_2 \ln \frac{P_2}{p_2}\right). \tag{4}$$

§ 5. Wenn die Dampfdruckisotherme bei einer gewissen Temperatur geradlinig verläuft und bei weiterer Temperaturerhöhung geradlinig bleibt, sind die Partialdrucke durch die Beziehungen gegeben

$$p_1 = c_1 P_1 \quad \text{und} \quad p_2 = c_2 P_2.$$

Setzt man diese Größen in Gleichung (4) ein, so ergibt sich

$$\int_0^T \frac{\varDelta Cp}{T} dT = 0. \tag{5}$$

Da das Integral für Werte der oberen Grenze, die gleich oder größer als T sind, verschwindet, ist kein Grund vorhanden, daß nicht $\varDelta Cp = 0$ bei allen Temperaturen unterhalb T sein muß. Damit



haben wir den Satz gewonnen: Die spezifische Wärme eines Gemisches, dessen Dampfspannung oberhalb einer gewissen Temperatur lineare Funktion der Konzentration ist, setzt sich bei allen tieferen Temperaturen additiv aus den spezifischen Wärmen seiner Komponenten zusammen.

Bei geradliniger Dampfdruckkurve ist, wie aus (3) folgt, die Mischungswärme Null. Wegen $\varDelta Cp = \frac{d \varDelta U}{d T}$ kann daher obiger Satz auch so formuliert werden: Ist die Mischungswärme eines physikalischen Gemisches oberhalb einer gewissen Temperatur Null, so muß sie bei allen tieferen Temperaturen Null sein.

§ 6. Die Erfahrung, welche der Dolezalekschen Theorie zugrunde liegt, daß nämlich die Dampfdruckisotherme ihre Gestalt mit der Temperatur ändert, ist aber andererseits gleichbedeutend damit, daß [wegen (3)]

$$\varDelta Cp = 2RT \frac{d}{dT}\left(n_1 \ln \frac{P_1}{p_1} + n_2 \ln \frac{P_2}{p_2}\right) + RT^2 \frac{d^2}{dT^2}\left(n_1 \ln \frac{P_1}{p_1} + n_2 \ln \frac{P_2}{p_2}\right)$$

und daher auch die Mischungswärme mit abnehmender Temperatur von Null verschieden werden muß [1]).

§ 7. Dieser Widerspruch kann nur folgendermaßen gelöst werden: Gleichung (5) ist unter der ausdrücklichen Voraussetzung abgeleitet worden, daß die Molekülzahlen bei allen Temperaturen konstant bleiben. Sofern die übrigen Voraussetzungen, auf denen Gleichung (5) beruht, zutreffen, sind wir im vorliegenden Falle zu der Folgerung gezwungen: Jede Verschiedenheit des $\varDelta Cp$-Wertes vom Betrage Null, oder jede Wärmetönung beim Mischen, oder jede krummlinige Dampfdruckisotherme ist ein Kennzeichen chemischer Vorgänge.

§ 8. Die Moleküle eines Gemisches sind daher im allgemeinen nach Zahl und Art verschieden von denen der ungemischten Körper. Welche chemischen Umsetzungen bei der Mischung eintreten, darüber gibt die Dampfdruckkurve zwar einen Anhalt, doch muß diese Frage jedesmal, wie in der Theorie der verdünnten Lösungen, besonders untersucht werden [2]). Im allgemeinen ist zwischen der Bruttozusammensetzung (gegeben durch die chemische Analyse der ungemischten Stoffe) und dem Nettogehalt des Gemisches sorgfältig zu unterscheiden. Würden z. B. in einem binären Gemisch drei ver-

[1]) Vgl. A. Schulze, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 189, 258, 344, 1912.

[2]) Vgl. Planck, l. c., S. 237; Dolezalek, ZS. f. phys. Chem. **71**, 191, 1910.

schiedene Molekülgattungen enthalten sein, so nähme das Symbol des Gemisches die Form an:

$$|n'_1 m_1, \quad n'_2 m_2, \quad n'_3 m_3|.$$

§ 9. Es bedarf keiner neuen Hypothese, um die Gesetze der binären physikalischen Gemische für ternäre usw. sinngemäß zu verallgemeinern. Die Partialdrucke über einem ternären physikalischen Gemisch werden also das Gesetz befolgen:

$$p_1 = c_1 P_1, \quad p_2 = c_2 P_2, \quad p_3 = c_3 P_3.$$

Sieht man die Nettokomponenten eines binären (chemischen) Gemisches als Komponenten eines ternären (usw.) physikalischen Gemisches an, so ist der Dampfdruck über dem binären (chemischen) Gemisch:

$$p = c'_1 P_1 + c'_2 P_2 + c'_3 P_3.$$

Daraus erhellt die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes in der kondensierten Phase.

§ 10. Auf Grund der Tatsache, daß es Gemische gibt, deren Mischungswärme oberhalb einer gewissen Temperatur Null bleibt, konnten somit aus der allgemeinen Planckschen Fassung des Nernstschen Theorems Folgerungen gezogen werden, die mit Dolezaleks Theorie der konzentrierten Lösungen vollkommen übereinstimmen. Der grundlegende Erfahrungssatz selbst aber kann aus der Thermodynamik nicht abgeleitet werden. Daher stellt der Satz von Dolezalek, „jede Wärmetönung oder jede Krümmung der Dampfdruckisotherme ist bei Gemischen beliebiger Konzentration das Merkmal einer chemischen Reaktion", ein eigenartiges Prinzip dar, das zu den Hauptsätzen der Thermodynamik ergänzend hinzutritt.

Das Experiment hat bisher die Theorie von Dolezalek mit großer Genauigkeit[1]) bestätigt.

Charlottenburg, im Mai 1920.

Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

[1]) Vgl. besonders W. Bein, ZS. f. phys. Chem. **66**, 257, 1908; H. G. Möller, ebenda **69**, 449, 1909; F. Dolezalek und A. Schulze, ebenda **83**, 45, 1913; F. Dolezalek, ebenda **93**, 585, 1919.

Über die Größe der Stefan-Boltzmannschen Strahlungskonstanten.

Von **Walther Gerlach.**

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 11. Mai 1920.)

Bekanntlich ist die Frage nach der Größe der sogenannten Stefan-Boltzmannschen Strahlungskonstanten, d. h. der Konstanten σ im Integralstrahlungsgesetz des schwarzen Körpers $S = \sigma T^4$, noch nicht als abgeschlossen zu betrachten. Die direkten Bestimmungen der Konstanten aus absoluten Strahlungsmessungen sind durch zahlreiche Fehlerquellen sehr erschwert. Wenn auch durch die kritischen Untersuchungen der letzten zehn Jahre die damalige Differenz zwischen kleinstem und größtem Wert, 5,32 [Kurlbaum[1])] und 6,3 bis 6,5 [Féry und Drecq[2])], ganz wesentlich schon verkleinert wurde, so scheint es doch auch heute noch nicht möglich, unter Berücksichtigung der sorgfältigsten Neubestimmungen den Wert genauer als auf $\pm$ 1,5 Proz. anzugeben. So wird vielfach sogar die Ansicht[3]) vertreten, daß die Berechnung der Strahlungskonstanten zuverlässigere Werte liefert als die experimentelle Messung. Diese Berechnungen fundieren meist auf der Verbindung der Planckschen Strahlungstheorie mit der Bohr-Sommerfeldschen Theorie der Spektren, den Paschenschen[4]) Messungen der Rydberg-Konstanten R_∞ und dem Millikanschen e-Wert[5]), dessen Sicherheit als ganz besonders groß angenommen wird. Gerade durch diese theoretischen Beziehungen zwischen der Strahlungskonstanten und anderen physikalischen Konstanten gewinnt aber die experimentelle Messung der ersteren erneut an Bedeutung; so ist jede sorgfältige Neubestimmung sehr erwünscht.

I. Nach den abschließenden Versuchen von Coblentz und Emerson[6]) einerseits, vom Verfasser andererseits[7]), sind neue umfangreiche Messungen veröffentlicht worden von M. Kahanowicz[8]),

[1]) F. Kurlbaum, Wied. Ann. **65**, 746, 1898.

[2]) Féry und Drecq, Journ. de phys. (5), **1**, 551—559, 1911.

[3]) Z. B. F. Henning, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 81, 1918; L. Flamm, Phys. ZS. **18**, 515, 1917.

[4]) F. Paschen, Ann. d. Phys. (4) **50**, 901, 1916.

[5]) R. A. Millikan, Phil. Mag. (6) **34**, 1, 1917.

[6]) W. W. Coblentz und Emerson, Bull. Bur. Stand. **12**, 503, 1916.

[7]) W. Gerlach, Zusammenfassender Bericht in Jahrb. d. Rad. u. Elekt. **15**, 137, 1918.

[8]) M. Kahanowicz, Cim. **13**, 142, 1917; Rend. Acc. dei Lincei (5) **26**; (5) **28**, 73, 1919.

die neben der Bestimmung der Konstanten σ auch Untersuchungen über die Gültigkeit des T^4-Gesetzes in einem größeren Temperaturbereich enthalten. Es soll im folgenden gezeigt werden, daß dieser Neubestimmung weniger Vertrauen entgegengebracht werden kann als den oben genannten Messungen, und daß die Ergebnisse dieser Arbeit unter Berücksichtung bereits bekannter Tatsachen recht erheblich zu korrigieren sind [1]).

M. Kahanowicz benutzt als Empfänger einen dünnen (0,013 cm) Manganinstreifen, in dessen Mitte rückseitig ein Thermoelement angelötet ist, also im Prinzip den Ångströmschen Empfänger [2]). Dieser Streifen wird zuerst durch Bestrahlung mit einem schwarzen Körper, dann durch Stromwärme so geheizt, daß das mit dem Thermoelement verbundene Galvanometer den gleichen Ausschlag gibt. Einen Fortschritt gegenüber unserer Methode [3]), hinter dem Streifen eine große Thermosäule zu setzen, deren Lötstellen über den ganzen Streifen der Länge und Breite nach verteilt sind, bietet die Anordnung von M. Kahanowicz entgegen ihrer ausgesprochenen Meinung ganz sicher nicht. Die Gleichsetzung von Strahlungs- und Stromleistung bei Verwendung eines einzigen anliegenden Thermoelementes ist nur bei völliger Gleichmäßigkeit des Streifens gestattet. Allein durch Anlegen oder Anlöten einer Thermoelementlötstelle ist aber eine Ungleichmäßigkeit der Dicke (also auch des elektrischen Widerstandes) und der Wärmeableitung erzeugt, deren verschiedener Einfluß bei Heizung des Streifens durch Strahlung oder durch Joulesche Wärme schwer zu übersehen ist, keinesfalls aber ohne weiteres übersehen werden darf [4]). Gerade die Ausschaltung solcher Fehlerquellen war der Fortschritt der Anordnung, hinter den Streifen eine von demselben durch eine dünne Luftschicht getrennte Thermosäule zu setzen, welcher vom Streifen die Wärme teils durch Strahlung, teils durch die Luft (Leitung und Konvektion) zugeführt wird.

Der Empfänger von M. Kahanowicz sitzt im Mittelpunkte einer versilberten Hohlkugel. Auf diese Weise wird der Verlust durch Reflexion an der geschwärzten Empfängerfläche stark reduziert, also eine unsichere Korrektur vermieden. Sehr bedenklich ist aber die Verbindung der die Strahlung bei Bestimmung des Nullpunktes abschirmenden Klappe mit dem Empfänger. Es ist stets

---

1) Auf unrichtige Angaben in der literarischen Einleitung von Cim. **13**, 142, 1917 gehe ich nicht ein.

2) K. Ångström, Wied. Ann. **67**, 633, 1899.

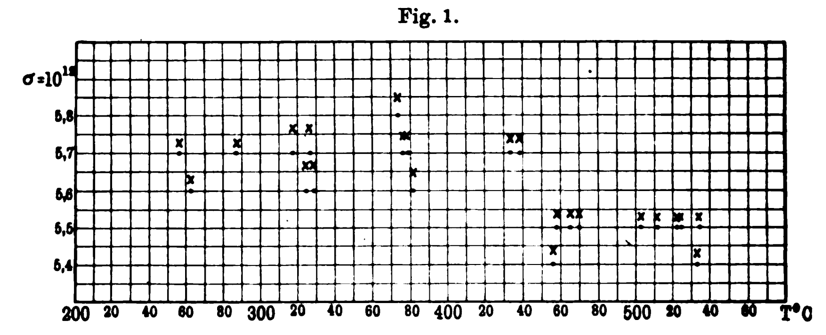
3) W. Gerlach, Ann. d. Phys. (4) **38**, 1, 1912.

4) F. Paschen, Ebenda, S. 30.

betont worden, daß eine solche Klappe nur zwischen Strahleröffnung und Strahlungsdiaphragma angebracht werden darf, wenn ihre Verwendung die Messung gegen die Strahlung eines schwarzen Körpers niederer Temperatur ersetzen soll. Bei der verwendeten, in Figur S. 156 der ersten Abhandlung gezeichneten Anordnung wird die gemessene Strahlungsgröße von der Temperatur des Diaphragmas vor dem schwarzen Körper abhängig sein. Diese Abhängigkeit der Strahlungsgröße z. B. von der Schnelligkeit des Wasserdurchflusses durch das Diaphragma am Strahler, wurde auch gemessen (Tabelle IV, S. 164), ohne daß aber die Verfasserin die Konsequenzen aus diesen Versuchen gezogen hat.

Die Punkte in Fig. 1 geben eine Darstellung der Ergebnisse der ersten Arbeit von M. Kahanowicz, welche zeigt, daß die σ-Werte

Fig. 1.



(Ordinaten) nicht von der Temperatur des Strahlers (Abszisse in Celsiusgraden) unabhängig sind. Offenbar müssen wenigstens die Messungen über 450° C vom Mittel ausgeschlossen werden. Diese Messungen sind sämtlich bei gleichem Abstand zwischen Strahler und Empfänger gemacht. Es wurde in keinem Falle die Absorption der Strahlung im Wasserdampf- und Kohlensäuregehalt der Atmosphäre berücksichtigt. Zu dieser Korrektion wären meine Versuche [1]) ausreichend, da sie im gleichen Temperaturintervall ausgeführt sind, wenn die Verfasserin den H_2O- und CO_2-Gehalt der Luft angegeben hätte. Die folgende Tabelle gibt [2]) die Temperaturen des Strahlers (t °C), die Werte von M. Kahanowicz ($\sigma_{M.K.}$), die anzubringende Korrektion (corr.) nach meinen Messungen und die so korrigierten Werte ($\sigma_{corr.}$). Letztere sind also nur unter der Annahme etwa gleicher atmosphärischer Verhältnisse in Neapel und Tübingen richtig.

---

[1]) W. Gerlach, Ann. d. Phys. (4) **50**, 233, 1916.

[2]) Zur Abkürzung in Gruppen geordnet.

Tabelle I.

t °C	$\sigma_{M.K.}$	corr. Proz.	$\sigma_{corr.} \cdot 10^{12}$
250—280	5,67	+ 0,5	5,70
310—330	5,65	1,2	5,72
370—380	5,68	0,8	5,73
430—440	5,70	0,7	5,74
440—470	5,48	0,7	5,52*
500—540	5,49	0,5	5,52*
		Mittel (ohne *)	$5{,}73 \cdot 10^{-12}$

In Fig. 1 sind die $\sigma_{corr.}$-Werte als Kreuze eingetragen.

In gleicher Weise müssen auch die Bestimmungen in der letzten Veröffentlichung von M. Kahanowicz bei einer Strahlertemperatur von etwa 1000° C, die zu $\sigma = 5{,}61 \cdot 10^{-12}$ führen, korrigiert werden. Coblentz hat mehrmals [1]) gezeigt, daß die Strahlung des schwarzen Körpers von 1000° auf einer Strecke von 50 cm bei nur 10 mm Wasserdampfdruck einen Absorptionsverlust von annähernd 3 Proz. erleidet. Diese Messungen von Kahanowicz sind also schätzungsweise um 2 Proz. zu korrigieren, so daß auch das Ergebnis dieser Messungen zu 5,7 bis $5{,}75 \cdot 10^{-12}$ anzunehmen ist.

Schließlich folgt aus den Angaben Tabelle III, S. 163 der ersten Arbeit, daß der σ-Wert recht erheblich von der Entfernung Strahler—Empfänger abhängt. Möglicherweise ist auch hierfür die unrichtige Anordnung der Klappe am Empfänger verantwortlich. Die Zahlen sind:

Entfernung	Temperatur	Mittl. σ	Differenz
85,0 cm	450—540	5,5	3,5 Proz.
56,2 cm	450—530	5,7	

Die hier gegebenen korrigierten Werte können natürlich nur qualitativ den Sinn der Abweichung gegen die Werte von Kahanowicz zeigen. Die absoluten Werte können durch die andere besprochene Fehlerquelle gefälscht sein.

II. Aus einem Vergleich der Ergebnisse der Messungen von Coblentz und Emerson einerseits, von mir andererseits wird vielfach geschlossen, daß meine Untersuchungen einen etwa 3 Proz. höheren Wert für die Konstante σ des Strahlungsgesetzes ergeben. Coblentz selbst betont diese Differenz und glaubt als Grund für den Unterschied unserer Ergebnisse den einzigen Punkt annehmen zu dürfen [2]),

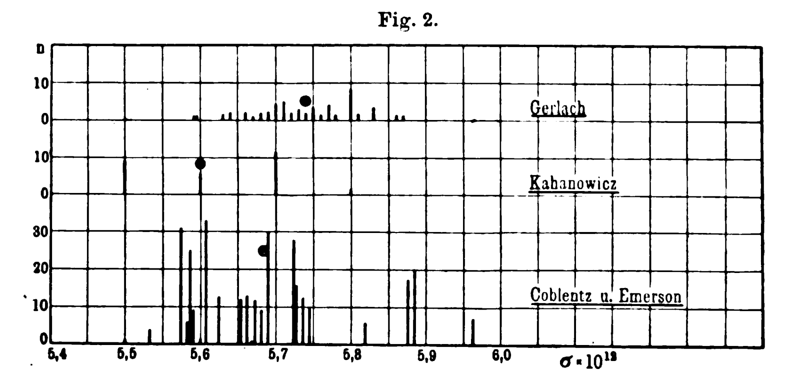
[1]) Z. B. Bull. Bur. Stand. **12**, 549, 1916.

[2]) W. W. Coblentz, Phys. ZS. **15**, 762, 1914.

in welchem er meine Methode abgeändert hat, ohne Vergleichsversuche mit meiner Anordnung zu veröffentlichen. Dagegen habe ich bereits früher gezeigt [1]), daß die Coblentzsche Modifikation dieselben Werte gibt wie meine Anordnung, und daß auch aus anderen Versuchen von mir das Nichtbestehen dieser Fehlerquelle in meinen Messungen folgt. Aus der ausführlichen Veröffentlichung der Messungen von Coblentz und Emerson [2]) ergibt sich nun: die σ-Werte von Coblentz und mir differieren nur um 1,0 Proz.

Der größere Unterschied in den angegebenen Endwerten ist fast ganz — bis auf 1 Proz. — auf die nicht gleiche Korrektion für die Reflexionsverluste am Empfänger zurückzuführen. In Fig. 2 sind die

Fig. 2.



Einzelergebnisse so eingetragen, daß die Abszisse die σ-Werte, die Ordinate die Zahl angibt, wie oft die Werte erhalten wurden. Und zwar sind alle Werte korrigiert auf Absorption im Wasserdampf- und Kohlensäuregehalt der Luft, aber nicht korrigiert auf Reflexionsverluste am Empfänger. Letztere sind nach allen Angaben über Herstellung der Schwärzungsschichten in beiden Untersuchungen als gleich anzusetzen. Die Strahlertemperatur bei Coblentz-Emerson war rund 1000°, bei meinen Versuchen 200 bis 450° C. Das Ergebnis dieses Vergleiches ist:

	$\sigma \cdot 10^{12}$. Einzelwerte	Differenz	Mittel	
Coblentz-Emerson . . .	5,53—5,96	7,5 Proz.	5,682	1,0 Proz.
Gerlach	5,59—5,87	4,9 „	5,740	

Coblentz gibt als endgültigen Wert jetzt $5{,}72 \cdot 10^{-12}$ an; er hat ihn mit einer Reflexionskorrektion von etwas über 1 Proz.

[1]) W. Gerlach, Ann. d. Phys. (4) **42**, 1163, 1913; Phys. ZS. **17**, 150, 1916.
[2]) Bull. Bur. Stand. **12**, 503, 1916; Tabelle 6, S. 549.

erhalten, aber unter Nichtberücksichtigung der Messungen, welche Werte über 5,8 ergeben haben, obwohl dies drei große Meßreihen mit 44 Einzelmessungen sind, die früher zum Teil als „good series“, jetzt ohne Begründung als fehlerhaft bezeichnet werden [1]).

Ich hatte auf Grund früherer Versuche von Coblentz um rund 2 Proz. auf 5,85 korrigiert, da ich meine Versuche aus äußeren Gründen abbrechen mußte, bevor Reflexionsmessungen an geschwärzten Flächen gemacht worden waren. Wird mein Resultat gleichfalls mit dem neuen Reflexionswert von Coblentz korrigiert [2]), so ergibt sich $\sigma = 5{,}8 \cdot 10^{-12}$ gegen $5{,}75 \cdot 10^{-12}$ (Mittelwert unter Berücksichtigung aller Messungen von Coblentz-Emerson, Tabelle 6, l. c.) bzw. $5{,}72 \cdot 10^{-12}$, Coblentz [1]). Diese beiden Werte stimmen aber innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen völlig überein, die, wie früher gezeigt, keinesfalls unter ± 1 bis $1\frac{1}{2}$ Proz. anzusetzen sind.

Ganz in Übereinstimmung mit dem Ergebnis dieser Diskussion stehen auch die absoluten Messungen der Gesamtstrahlung der Hefnerlampe von Ångström, Coblentz und mir. Die Abweichungen dieser drei Messungen untereinander sind geringer, als die Reproduzierbarkeit dieser Strahlungsquelle zuließe.

III. Eine sichere Berechnung der σ-Konstanten hat L. Flamm [3]) gegeben durch Verbindung der Strahlungs- und Spektralserientheorie aus

$$\sigma = \left(\pi \frac{k}{\varepsilon}\right)^4 \frac{\frac{\varepsilon}{\mu} \cdot R_\infty}{15 \cdot \pi \cdot \varepsilon},$$

hierin wird k/ε sehr sicher aus: Gaskonstante durch Lichtgeschwindigkeit mal Valenzladung, ε/μ und R_∞ aus Paschens spektroskopischen Messungen bestimmt. Für ε wird Millikans Wert $4{,}774 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh. gesetzt. Es folgt $\sigma = 5{,}738 \pm 0{,}011 \cdot 10^{-12}$. Legt man der Berechnung nicht ε, sondern h zugrunde, das mit hoher Genauigkeit zu $6{,}53 \cdot 10^{-27}$ [Webster, E. Wagner [4])] bestimmt ist,

[1]) W. W. Coblentz, Phys. Rev. (2) **14**, 174, 1919.

[2]) Da bei meinen Versuchen mit niederen Strahlertemperaturen das Strahlungsmaximum bei längeren Wellen liegt als bei Coblentz (8 bis 5 μ gegen 2 bis 3 μ), kann der Reflexionsverlust etwas größer sein. Andererseits ist zu bemerken, daß ich bei relativen Messungen zum Vergleich verschiedener Platinierungs- und Berußungsmethoden auch dann, wenn die Flächen nicht samtschwarz waren, sondern einen Stich ins Braune hatten, für lange Wellen nicht kleinere Werte der Absorption erhielt als bei ganz einwandfreier, dicker Schwärzung mit Platinmohr. Auch Überrußung des Platinmohrs änderte nichts.

[3]) L. Flamm, Phys. ZS. **18**, 515, 1917. „Halbspektroskopische Einheiten“ nach Sommerfeld.

[4]) Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Wagner nach Korrektion der Spannungsmessungen.

so folgt bei rückwärtiger Verfolgung der Flammschen Berechnungsweise $\varepsilon = 4{,}765$ und $\sigma = 5{,}752 \,.\, 10^{-12}$. Beide σ-Werte sind mit dem Mittel der Messungen von Coblentz und mir in voller Übereinstimmung. Die Konstante des Planckschen Gesetzes berechnet sich dann zu 1,430, gleichfalls in Übereinstimmung mit den letzten Messungen von Warburg und Müller[1]).

Noch nicht geklärt ist damit die Abweichung des direkt bestimmten σ-Wertes von dem wesentlich höheren, welchen Nernst[2]) unter Berücksichtigung gewisser systematischer Abweichungen der experimentell gefundenen Energieverteilung im Spektrum des schwarzen Körpers von der Planckschen Formel berechnet. Nach Nernst wäre σ zu rund $6{,}0 \,.\, 10^{-12}$ anzunehmen. Diesen Wert würde natürlich auch die Flammsche Berechnung mit der Nernstschen Korrektion ergeben. Hier besteht also noch eine offene Frage: entweder enthalten die σ-Messungen von Coblentz und mir noch eine ganz unbekannte Fehlerquelle, oder die Reflexionskorrektion ist zu 5 bis 6 Proz. anzunehmen, so daß der Wert 5,75 sich auf 6,0 erhöht. Für beide Annahmen fehlen vorerst noch experimentelle Anhaltspunkte.

Zusammenfassung.

1. Die Messungen von Kahanowicz sind um rund 2 Proz. zu niedrig wegen der Nichtberücksichtigung der Absorption der Strahlung im H_2O- und CO_2-Gehalt der Atmosphäre. Sie sind ferner mit nicht einwandfreier Anordnung ausgeführt.

2. Als Wert für σ folgt aus den Messungen von Coblentz und Emerson und von Gerlach $\sigma = 5{,}68$ bzw. $5{,}74 \,.\, 10^{-12}$. Dieser Wert ist um den Reflexionsverlust an der geschwärzten Empfängerfläche zu vergrößern.

3. Wenn die letzte Bestimmung der Reflexionskorrektion von Coblentz richtig ist, so ergibt sich als wahrscheinlichster Wert von σ $(5{,}76 \pm 0{,}07) \,.\, 10^{-12}$ watt . cm^{-2} grad^{-4}.

Elberfeld, im April 1920.

Phys. Lab. d. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.

[1]) E. Warburg und C. Müller, Ann. d. Phys. (4) **48**, 410, 1915.
[2]) Nernst, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 294, 1919; vergl. W. Gerlach, ebenda **22**, 28, 1920.



Dynamik der räumlichen Atomstruktur.

Von **A. Landé**.

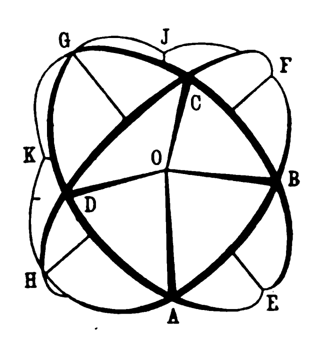
(Vierte Mitteilung.) — Mit einer Abbildung.

(Eingegangen am 21. April 1920.)

§ 1. Ellipsenbahnen im Polyederverband. In einer früheren Mitteilung III, § 4[1]) war für nicht allzu kleine Kernladungen Ze eine Bewegung von vier Elektronen im Tetraederverband

$$\text{I. } x, y, z \qquad \text{II. } x, -y, -z \qquad \text{III. } -x, y, -z \qquad \text{IV. } -x, -y, z \qquad (1)$$

angegeben worden, bei der jedes Elektron fast genau eine Kreisbahn um den Kern beschreibt (s. Figur), eine Folge des Umstandes, daß in jedem Punkt dieser Bahn die abschirmende Wirkung der drei anderen Elektronen durch die fast exakt konstante Abschirmungszahl s_4 wie beim ebenen Ring von vier Elektronen zum Ausdruck kommt. Da s_4 vom Radius dieser Kreisbahnen unabhängig ist, bleibt s_4 eine Konstante auch für Bahnen, welche aus diesen Kreisbahnen durch Veränderung des Radius hervorgehen, also bei Ellipsenbahnen, deren Ebenen mit den Ebenen jener Kreise übereinstimmen. Es ist also für jedes Elektron eine Keplersche Ellipsenbahn unter dem Einfluß der effektiven Kernladungszahl $Z - s_4$ möglich, deren Ebene, wie bei den Kreisbahnen, in einer der vier Hauptebenen des regulären Tetraeders liegt, deren große Ellipsenachse aber in dieser Ebene beliebig orientiert sein kann. Die gleichzeitigen Ellipsenbahnen der drei anderen Elektronen sind dann durch (1) mitbestimmt. Da die große Ellipsenachse in jener Ebene beliebig liegen kann, wird bei Berücksichtigung der relativistischen Massenveränderlichkeit eine Ellipsenbahn mit Perihelbewegung entstehen, bei der die große Ellipsenachse nacheinander alle Orientierungen in der Bahnebene durchläuft; dasselbe gilt nach (1) dann für die



[1]) Dynamik der räumlichen Atomstruktur I, II, III, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 2, 644, 653, 1919.

drei anderen Elektronen. Die räumliche Analogie zu Sommerfelds relativistischem Keplerellipsenverein ist also vollständig.

Ähnlich liegt der Fall bei acht Elektronen im Würfelverband

$$\left.\begin{array}{llllllll} \text{I.} & x, y, z & \text{II.} & x, -y, -z & \text{III.} & -x, y, -z & \text{IV.} & -x, -y, z \\ \text{V.} & -x, -y, -z & \text{VI.} & -x, y, z & \text{VII.} & x, -y, z & \text{VIII.} & x, y, -z \end{array}\right\} \quad (2)$$

wenigstens im Grenzfall großer Kernladungen (III, § 1). Hier kann zwar ein Elektron keine volle Kreisbahn beschreiben, sondern es wird nach je 60° Bogen durch Zusammenstoß mit einem anderen Elektron an der Ebene $x = 0$ oder $y = 0$, oder $z = 0$ reflektiert[1]). Dieses zweite Elektron setzt aber seinerseits die Kreisbahn des ersten fort, während das erste Elektron nach dem Stoß den vom zweiten vor dem Stoß beschriebenen Kreisbogen weiterführt. Man erhält also, zunächst bei Kreisbahnen, folgendes Gesamtbild (s. Figur): Auf denselben vier Kreisen, die auch beim Tetraederverband auftraten, läuft jeweils eine Ladung $-e$ und diametral gegenüber eine zweite Ladung $-e$; nur wird die Kreisbahn nicht stets von demselben Elektron, sondern nach je 60° von einem anderen Elektron ausgeführt, indem ein Elektron das andere ablöst. Da auch hier bei großem Z die Abschirmungszahl s_8 einen fast konstanten, vom Radius unabhängigen Wert besitzt, sind die einzelnen Kreisbogenstücke ersetzbar durch Ellipsenbogen, die sich nur passend einander anschließen müssen. Es beginne etwa das Elektron I eine Ellipse in der Ebene eines der obigen Kreise bei beliebiger Orientierung der Hauptachse in dieser Ebene. Die anderen sieben Elektronen beginnen also die gemäß den Spiegelungsbedingungen (2) des Würfelverbandes entsprechenden sieben anderen Ellipsen. Die Ellipse von I führt an einer der Koordinatenebenen zum Zusammenstoß mit dem Elektron II. Hier setzt II die von I begonnene Ellipse fort (und I die von II begonnene), bis II beim Zusammenstoß mit dem Elektron III an III seine Rolle weitergibt usw. Nach sechs Bahnstücken von je 60° schließt sich dann die Ellipse. Im ganzen hat man acht solche Ellipsen, an deren jeder sich sechs Elektronen stückweise beteiligen. Je zwei Ellipsen liegen paarweise in einer der obigen vier Tetraederebenen mit entgegengerichteten großen Achsen, deren Orientierung in der Bahnebene der obigen Kreise zunächst beliebig ist. Bei Berücksichtigung der Relativität wird jede der acht Ellipsen im Würfelverband eine Perihelbewegung ausführen, in vollkommener Analogie zu Sommerfelds relativistischen Keplerellipsen.

---

[1]) Vergl. Fußnote 1 auf folgender Seite.

§ 2. Berichtigung zur II. und III. Mitteilung. In II, Gl. (27) ist der nach Analogie von (22) nötige Faktor 1/27 zu ergänzen. III, Gl. (1) muß heißen wie II, Gl. (2), nämlich

$$Z' = Z - \frac{1}{4}\left(1 + \frac{\varrho}{\varrho_x} + \cdots + \frac{\varrho}{|z|}\right).$$

Daher sind in III, § 2, die Werte von s_8 um $^1/_4$ zu vermehren, auch (9). Der Inhalt von III, § 2, gibt aber, wie schon dort bemerkt, nur eine ganz rohe Abschätzung des Defektes s_8[1]). S. 660, Zeile 3, ist ein Druckfehler zu verbessern, $p_{\varphi_0} = m\varrho_0^2\omega$ statt $m\varrho_0\omega^2$. In (12) bis (22) ist zu schreiben 0,968 statt 0,960. In der Gleichung zwischen (18) und (19) ist ζ_1^2 zu ersetzen durch $1 + \frac{1}{2}\zeta_1^2$. In (19) und (19') soll statt $+ {}^1/_{16}$ stehen $- {}^{13}/_{64}$. Die Störungsgröße Δ ist also negativ, die Tabelle nach (23) ist zu streichen und dann fortzufahren: „Der Betrag des Energieinhaltes ist bei den räumlichen Bahnen ein wenig kleiner als beim Ring. Die räumliche Anordnung der vier Elektronen erweist sich daher, falls man Einflüsse anderer Elektronensphären nicht in Betracht zieht, als etwas instabiler als die ebene Ringanordnung". Anderweitige Erfahrungen zeigen übrigens (neutrales Helium!), daß es nicht stets die mechanisch stabilsten Bahnen sind, die sich in Wirklichkeit ausbilden.

§ 3. Elektronenbahnen von niederer räumlicher Symmetrie. Als Beispiel für weniger symmetrische Polyederbahnen führen wir an:

Sechs Elektronenbahnen im Rhomboederverband[2]):

$$\left.\begin{array}{lll} \text{I. } x, y, z & \text{II. } y, z, x & \text{III. } z, x, y \\ \text{IV. } -x, -y, -z & \text{V. } -y, -z, -x & \text{VI. } -z, -x, -y \end{array}\right\} \quad (3)$$

mit der Ebene $x + y + z = 0$ als Vorzugsebene. Bemerkenswert ist, daß bei großer Kernladung Z sofort Bahnen angegeben werden können, die der würfelsymmetrischen Bahnengesamtheit (s. Figur) verwandt sind. Es kann nämlich das Elektron I, weil die Störungen der anderen Elektronen gegenüber der starken Zentralkraft des Kernes bei großem Z zurücktreten, nahezu auf einer Kreisbahn von F nach C und D usw. laufen, gleichzeitig das Elektron II gemäß (3) von C nach B und E und III von B nach F und J, während IV, V, VI

[1]) Einen Würfelverband von acht Elektronen, welcher die zum Dreieck geknickten Kreisbogenbahnen (III, § 1) vermeidet, bei dem vielmehr jedes Elektron eine volle Kreisbahn beschreibt, wird Herr Madelung gemeinsam mit Verfasser demnächst hier behandeln.

[2]) Der Name soll bedeuten, daß jedem Bahnpunkt 23 gleichberechtigte andere Bahnpunkte entsprechen, welche wie die 24 gleichberechtigten Punkte eines Rhomboeders liegen.

die diametralen Spiegelpunkte durchlaufen. Auf dem Kreis *JGDAE* in der Vorzugsebene läuft kein Elektron. Ist die Neigung Θ der drei Kreisbahnen gegen die elektronenfreie Ebene *JGDAE* dieselbe wie in der für den Würfel gezeichneten Figur, nämlich $\Theta = 70^0 32'$ ($\cos\Theta = {}^1/_3$), so ist der Gesamtdrehimpuls der sechs Elektronen um die Vorzugsachse gleich $k = 6 . \cos\Theta = 2$ mal so groß wie der Drehimpuls jedes einzelnen Elektrons auf seiner Kreisbahn für sich. Macht man dagegen den Neigungswinkel $\Theta = 48^0 15'$ ($\cos\Theta = {}^2/_3$), so wird $k = 4$, und die drei Elektronenkreisbahnen bilden ein fast würfelsymmetrisches System, nämlich drei aufeinander nahezu senkrecht stehende Kreise. [Drei senkrecht aufeinander stehende Kreisbahnen haben den Neigungswinkel $\Theta = 54^0 46'$ ($\cos\Theta = 1/\sqrt{3}$), also k keine ganze Zahl, was quantentheoretisch verboten ist.] In letzterem Falle, $\cos\Theta = {}^2/_3$, mit annähernd Würfelform des Rhomboeders berechnet sich übrigens die Abschirmungszahl s_6 der räumlichen Bahnen im Zeitmittel bei großem Z zu

$$s_6 = 1{,}813 \quad \text{bei} \quad \cos\Theta = {}^2/_3, \quad \Theta = 48^0 15' \tag{4}$$

statt $s_6 = 1{,}828$ beim ebenen 6-Ring. Die räumliche Anordnung ist also etwas stabiler als die ebene Ringanordnung der sechs Elektronen.

Drei Elektronenbahnen im Rhomboederverband:

$$\text{I. } x, y, z \qquad \text{II. } y, z, x \qquad \text{III. } z, x, y \tag{5}$$

erhält man aus dem vorigen durch Weglassung der Elektronen IV, V, VI. Ist die Neigung Θ der drei Kreisbahnen gegen die elektronenfreie Vorzugsebene $\cos\Theta = {}^1/_3$, wie in der Figur, so wird der Gesamtimpuls des Atoms $k = 3 . \cos\Theta = 1$ mal so groß wie der des einzelnen Elektrons, bei $\cos\Theta = {}^2/_3$ wird $k = 2$ mal so groß. Im ersteren Falle berechnet sich das Zeitmittel der Abschirmungszahl $s_3 = 0{,}93$, im letzteren Falle, bei nahezu Würfelform des Rhomboeders, der stabilere Wert (bei großem Z)

$$s_3 = 0{,}700 \quad \text{bei} \quad \cos\Theta = {}^2/_3, \quad \Theta = 48^0 15', \tag{6}$$

welcher immer noch unstabilere Bahnen gibt als der ebene 3-Ring mit $s_3 = 0{,}577$, wenigstens wenn man gegenseitige Beeinflussungen verschiedener Elektronensphären vernachlässigt.

Die Betrachtungen des § 1 über relativistische Keplerellipsen sind ohne weiteres auf diese Kreisbahnen bei großem Z übertragbar.

Mit Hilfe der kristallographisch bekannten Spiegelungs- und Drehungsgruppen lassen sich nach dem Muster obiger Beispiele unschwer weitere räumliche Elektronenbahnen mit anderen Elektronenanzahlen in anderen Polyederverbänden angeben.



Bemerkung über die Größe der Atome.

Von **A. Landé.**

(Eingegangen am 21. April 1920.)

Aus der Vorstellung, daß die positiven Alkali- und negativen Halogenionen Würfelstruktur besitzen, ergibt sich [1]), daß diese Ionen Radien haben müssen, welche nur wenige Prozent kleiner sind als die der Tabelle 1, wenn sie mit Hilfe elektrostatischer Kräfte zu den

Tabelle 1.

$a_0 = 0{,}528 \,.\, 10^{-8}$ cm	Na_+	K_+	Rb_+	Cs_-	F_-	Cl_-	Br_-	J_-
r/a_0	2,07	2,73	3,10	3,01	2,26	3,10	3,38	3,86

empirischen Halogen-Alkalikristallen führen sollen. Diesen Größen, die aus wenigen festbegründeten Voraussetzungen abgeleitet wurden, widersprechen aber andererseits schwerwiegende spektroskopische Argumente, nämlich:

a) Die durch die Röntgenlinien sichergestellte zweiquantige Natur der L-Sphäre (= äußerste Schale im Na_+ und F_-), welche Dimensionen der ungefähren Größe

$$\left(\frac{r}{a_0}\right)_{Na+} = \frac{2^2}{9 - s_p} \quad \text{bzw.} \quad \left(\frac{r}{a_0}\right)_{F-} = \frac{2^2}{7 - s_p}$$

erwarten lassen (s_p = Abschirmungsdefekt für p = etwa 8 Elektronen).

b) Die durch die optischen Serienlinien geforderte Quantenzahl $n = \frac{3}{2}$ in dem s-Term der Alkalien, welche auf Bahnen des Valenzelektrons schließen läßt, die in der Entfernung $r/a_0 = \frac{8}{2}$ am Kern vorbeiführt und daher für die von ihr eingeschlossene Ionenschale ebenfalls viel kleinere Dimensionen verlangt, als es Tabelle 1 erlaubt. Das gilt in verstärktem Maße, wenn der Bruch $n = \frac{3}{2}$ nach Analogie des s-Termes von Helium als die durch Störungseinflüsse verschleierte Quantenzahl $n = 1$ aufzufassen ist.

Einen Hinweis zur Lösung dieses Widerspruchs gibt die Betrachtung der folgenden Tabelle 2 für die Wellenzahlen der Hauptseriengrenzen $P(\infty) = (\frac{3}{2}s)$ bei den Alkalien [2]).

---

[1]) A. Landé, Über die Größe der Atome. ZS. f. Phys. **1**, 3. Heft, 1920.

[2]) Vgl. z. B. J. M. Konen, Das Leuchten der Gase und Dämpfe. Braunschweig 1913, S. 146.

Tabelle 2.

	Li ($Z = 3$)	Na ($Z = 11$)	K ($Z = 19$)	Rb ($Z = 37$)	Cs ($Z = 55$)
$P(\infty)$ . . .	43 484	41 445	35 006	33 685	31 407
Atomvol. . .	13,0	23,7	45,5	56,25	70,6

Diese zeigt, daß die innerhalb des Valenzelektrons liegende Ionensphäre, welche den Gang der Wellenzahlen hervorbringt, im neutralen Atom einen Größengang mit der Atomnummer von Li bis Cs besitzt, also z. B. bei Cs größer als beim Rb ist, übereinstimmend mit dem Gang der Atomvolumina, welche in der letzten Zeile von Tabelle 2 zusammengestellt sind. Nach Tabelle 1 ist dagegen dieselbe Ionensphäre, wenn das Valenzelektron außen fortgeschafft wird, beim Cs kleiner als beim Rb (die Cs-Salze haben kleinere Gittergröße als die Rb-Salze) in Übereinstimmung mit dem Atomvolumen 37 von Xe ($Z = 54$) gegen 38,4 von Kr ($Z = 36$), bei denen diese Ionenschale im neutralen Atom außen liegt. Man hat also hier beim Cs und Rb offenbar den Tatbestand, daß dieselbe Ionensphäre, je nachdem sie von einem äußeren Elektron umlaufen wird oder nicht, zweierlei Größe haben kann. Es liegt nahe, in dieser Größenvariabilität eine allgemeine Eigenschaft der äußersten Ionenwürfelsphäre zu sehen und mit ihrer Hilfe eine Erklärung für die Diskrepanz zwischen den aus Kristallgitterdaten abgeleiteten Ionengrößen der Tabelle 1 und den beiden oben unter a) und b) angeführten röntgen- und optisch-spektroskopischen Argumenten zu suchen. Nachdem nämlich in der vorangehenden Note die Möglichkeit von Ellipsenbahnen im Würfelverband aufgezeigt worden ist, welche bei gleichbleibender Gesamtquantenzahl (also nahezu gleichbleibender Energie) doch je nach der Zahl ihrer azimutalen Quanten verschiedene Raumausdehnung beanspruchen, wird man obigen Widerspruch durch folgende Annahme zu beseitigen suchen:

Im neutralen Alkali-Atom tritt die vom Valenzelektron eingeengte würfelsymmetrische Ionenschale im **Kreis**zustand (kleine Ionenschalen nach Tabelle 2) auf, im ionisierten Alkali-Atom bildet sich ein voluminöserer **Ellipsen**verband von Würfelsymmetrie aus (große Ionenschalen nach Tabelle 1), ebenso auch im neutralen Edelgasatom und im negativen Halogenion.

Die Anomalie des Cs-Ions ($Cs_+ < Rb_+$) wäre dann folgendermaßen zu deuten: Beim Cs liegen innerhalb der äußersten Ionensphäre noch viele innere Elektronensphären; ein stark exzentrischer Ellipsenverband, der seine Elektronen im Aphel weit vom Kern weg, im Perihel aber um so näher an den Kern heranführen muß, kann sich also beim Cs

nicht ausbilden, weil sonst Kollisionen mit den inneren Elektronen vorkämen; vielmehr tritt im Cs-Ion ein weniger exzentrischer Ellipsenverband auf als beim Rb, welches ja 18 innere Elektronen weniger enthält als das Cs. Entsprechendes ist dann über den der Atomnummer scheinbar widersprechenden Gang der Atomvolumina der neutralen Edelgase Xe und Kr zu sagen.

Damit klärt sich auch die Schwierigkeit auf, daß die Atomvolumina der Edelgase bei Besetzung ihrer äußersten Schale mit 8 Elektronen im Verhältnis zu den Atomvolumina der im periodischen System vorangehenden Elemente viel zu klein ausfallen [1]). Zur Beseitigung dieses Widerspruchs schlägt Sommerfeld mit allem Vorbehalt vor, die äußerste Edelgasschale als Doppelschale $8 = 7 + 1$ aufzufassen. Wir deuten dagegen das große Atomvolumen der Edelgase als Zeichen, daß die hier von keinem Elektron eingeengte Achtersphäre im Ellipsenzustand ist. Die nach Sommerfeld als Doppelschalen aufzufassenden Sphären von

Stickstoff	Sauerstoff	Fluor
$5 = 2 + 3$	$6 = 4 + 2$	$7 = 6 + 1$

können dagegen, damit sich die beiden gleichquantigen Schalen nicht gegenseitig durchdringen, nur im Kreiszustand sein, so daß für diese Sommerfelds Betrachtungen über den Gang der Atomvolumina bestehen bleiben.

---

[1]) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien. 2. Kap. § 5, Braunschweig 1919.

Zur Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit.

Von M. Polanyi.

(Eingegangen am 5. Mai 1920.)

Vorbemerkung.

Der Ausgangspunkt vorliegender Abhandlung ist in zwei einleitenden Mitteilungen [1]) angegeben worden; es handelt sich um den Versuch, die Schwierigkeiten, die bei theoretischer Deutung der Reaktionsgeschwindigkeit auftreten, dadurch zu beseitigen, daß man über die Natur der chemischen Reaktion Vorstellungen ausarbeitet, die der erwiesenen nichtmechanischen Natur der chemischen Umsetzung Rechnung tragen. Die Grundzüge der entsprechenden Vorstellungen scheinen uns unzweideutig vorgeschrieben zu sein, einerseits durch die nichtmechanische Natur derselben, andererseits durch gewisse allgemeine Grundlagen unserer physikalischen Anschauungen, nämlich durch Quantenhypothese und Prinzip der elementaren Unordnung.

Wir wollen uns dabei diesmal fast nur auf den formalen Teil des Problems beschränken, also darauf, Reaktionsgeschwindigkeitsformeln abzuleiten, die den Forderungen der Thermodynamik allgemein genügen. Die Prüfung dieser Formeln an der Erfahrung berühren wir zunächst nur orientierungsweise. Ebenso soll auch die weitergehende physikalische und chemische Diskussion der neu einzuführenden Vorstellungen vorläufig aufgeschoben werden, insbesondere wollen wir auch deren Beziehungen zu Strahlungsfragen diesmal noch unberührt lassen.

I. Die gebrauchte Ausdrucksweise.

1. Atomsprünge. Daß die Natur der chemischen Vorgänge nichtmechanischer Natur ist, soll heißen, daß die bei der chemischen Umsetzung gegen die chemischen Kräfte geleistete Arbeit nicht auf Kosten der kinetischen Energie der an der Umsetzung beteiligten Atome geleistet wird. Wir drücken dies nachfolgend stets so aus: daß die chemische Umsetzung sich im allgemeinen unter Wechselwirkung mit dem Äther vollzieht.

Es erfolgt also z. B. die Dissoziation eines Brommoleküls nicht durch Stoß, sondern durch Aufwand von Ätherenergie. Desgleichen genügt es für die Entstehung eines Brommoleküls nicht, daß zwei

[1]) ZS. f. Elektrochem. 26, 228, 1920 und diese ZS. 1, 337, 1920.

Bromatome zusammenstoßen, sondern es muß außerdem noch Abgabe der Bildungswärme des Brommoleküls an den Äther erfolgen.

Eine Atomverschiebung, die unter Wechselwirkung mit dem Äther erfolgt, nennen wir in der Folge einen Atomsprung. Das Wort „Sprung“ veranschaulicht hierbei den unter Verschiebung der gegenseitigen Lage der Atome eintretenden Übergang aus einem Quantenzustande in einen anderen. Der Ausdruck „Atomsprung“ lehnt sich also an den Begriff des Bohrschen Elektronensprunges an; er bezeichnet den Übergang des Atoms aus einer Quantenbahn in eine andere, wobei die Differenz der Energien der Anfangs- und Endbahn dem Äther entnommen bzw. an diesen abgegeben wird.

Wir betrachten nun die chemische Umsetzung eines „Atomsystems“[1]) als Folge von Atomsprüngen; indem nun jeder Sprung den Zustand des Atomsystems sprunghaft ändert, kann man auch sagen, „das Atomsystem springe aus einem bestimmten Zustand heraus in einen anderen Zustand hinein“, worunter man eine entsprechende, durch Atomsprung erfolgte Zustandsänderung versteht.

Die Einsicht, daß eine prinzipielle Abgrenzung von chemischen und nichtchemischen Zustandsänderungen nicht möglich ist, führt nun weiter notwendig zur Annahme, daß es auch solche Atomsprünge gibt, bei denen der chemische Zustand des Atomsystems unverändert bleibt. Bei solchen Sprüngen wird man den Ausdruck gebrauchen: „das System springt aus einem gewissen Zustand in denselben Zustand zurück“.

2. Verschiedene Reaktionsarten. Es kann vorkommen, daß eine Reaktion derart einfach ist, daß das Atomsystem mit einem Sprunge in den Endzustand gelangen kann; solche Reaktionen nennen wir „elementare“, und unterscheiden unter diesen „elementare Umsetzungen“ und „elementare Dissoziationen bzw. Assoziationen“. Den Typus der elementaren Umsetzung kennzeichnet die nachfolgend behandelte Reaktion (18), jenen der elementaren Dissoziation bzw. Assoziation die Reaktion (64). Im allgemeinen werden die chemischen Umsetzungen freilich nicht elementare sein, sondern es wird zu deren Ablauf mehr als ein Atomsprung notwendig sein. Man kann das auch so ausdrücken, daß man im allgemeinen mit Hilfe eines Atomsprunges nicht direkt aus dem Anfangszustand in den Endzustand gelangen kann, sondern daß der Weg notwendig über Intermediärzustände führt, oder mindestens über einen Intermediärzustand. Ein Beispiel für diesen Typus gibt die nachfolgend besprochene Reaktion (34).

[1]) Bezüglich des Begriffes „Atomsystem“ siehe Näheres weiter unten, Abschnitt II, 1.



3. Stoßsystem, sprungerregender Stoß, Fahrzustand. Wir nennen „Stoßsystem“ ein System, das aus zusammengestoßenen Molekülen oder Atomen besteht. Auch ein Brommolekül werden wir gelegentlich als Stoßsystem von zwei Bromatomen betrachten; überhaupt kann man stets ein Molekül als Stoßsystem seiner Bestandteile auffassen.

Nun versteht man gewöhnlich unter Zusammenstoß einen gewissen Grad von Wechselwirkung oder von Annäherung der stoßenden Gebilde. Hingegen können nach der hier vertretenen Ansicht nur jene Stöße Gelegenheit zu chemischer Umsetzung bieten, bei denen im entstandenen Stoßsystem Atomsprünge eintreten. Nur solche Stöße werden uns also in der Folge beschäftigen; wir wollen sie als „sprungerregende Stöße“ unterscheiden. Auch bei obiger Definition des Stoßsystems ist demnach der Stoß, der zur Entstehung desselben führt, als sprungerregend zu denken. —

Soll nun der Zusammenstoß zweier Gasmoleküle (freier Atome) M_1 und M_2 zu einer chemischen Umsetzung führen — etwa zur Bildung von M_1' und M_2' —, so muß der Stoßzustand anhalten, bis etwaige Intermediärzustände durchlaufen sind und der Endzustand M_1' und M_2' erreicht ist; erst dann kann der Stoßzustand aufhören, indem die Gebilde M_1' und M_2' auseinanderfahren. Jene Zustände, in denen ein Auseinanderfahren eines Stoßsystems erfolgt, nennen wir zur Unterscheidung von Intermediärzuständen die „Fahrzustände“ des Stoßsystems [1]).

Wie jeder Zustand, so kann auch der Fahrzustand in zwei entgegengesetzten Richtungen durchlaufen werden: Es ist dieser Zustand also nicht nur der Ausgangspunkt der auseinanderfahrenden Bahnen der beim Stoße entstehenden Moleküle oder freien Atome, sondern andererseits auch der Endpunkt des Zusammenfahrens der nämlichen Gebilde. Als Fahrzustand ist also auch der Zustand zu bezeichnen, von dem der erste Sprung eines sprungerregenden Stoßes (s. u.) ausgeht.

Insbesondere sind also in Stoßsystemen, in denen chemische Reaktion überhaupt nicht eintritt, oder, falls ja, doch nur „elementare Umsetzungen“ erfolgen, alle auftretenden Zustände Fahrzustände.

---

[1]) Will man die Einteilung der Stoßzustände in Intermediär- und Fahrzustände streng durchführen, so muß man bei monomolekularen Dissoziationen (wie es etwa die Reaktion $Br_2 \longrightarrow 2\,Br$ ist) den Zustand Br_2 als Intermediärzustand auffassen, der auftritt, wenn der Fahrzustand [Br, Br] nicht direkt in sich selbst zurückspringt, sondern den Umweg über den Zustand Br_2 macht. Der Standpunkt, den man dabei einnimmt, läßt sich schematisch darstellen durch:

Anfangszustand ⟶ Intermediärzustand ⟶ Endzustand
Fahrzustand [Br Br] ⟶ Zustand als Molekül Br_2 ⟶ Fahrzustand [Br Br]

Ein Fahrzustand, aus dem die Gasmoleküle (freie Atome) M_1 und M_2 hervorgehen, heiße der „Fahrzustand $[M_1, M_2]$“. Stoßen zwei Gasmoleküle (freie Atome) M_1 und M_2 zusammen, so sagen wir, daß ein „Stoß $[M_1, M_2]$“ erfolgt ist; wir sagen auch, daß hierbei ein „Stoßsystem $[M_1, M_2]$“ entstanden ist. —

Bemerkt sei noch, daß wir, der Kürze halber, ein Gasgemisch, das sich aus den Gasen M_1 und M_2 zusammensetzt, deren jedes die Konzentration eins hat, ein „Einheitsgemisch $[M_1, M_2]$“ nennen wollen.

II. Wahrscheinlichkeit von Zuständen und Sprüngen.

1. Relative Häufigkeit. Ein System, bestehend aus

$$\mu_1 \text{ Atomen } A_1, \quad \mu_2 \text{ Atomen } A_2, \ldots \quad \mu_k \text{ Atomen } A_k,$$

wollen wir „ein Atomsystem der untersuchten Art“ nennen. Ein solches Atomsystem soll auftreten können in Form einer bestimmten Anzahl von chemisch verschiedenen Zuständen: in den „Zuständen $\alpha, \beta, \ldots \tau$“. Wir denken uns nun ein Gasgemisch, bestehend aus einer sehr großen Anzahl von Atomsystemen der untersuchten Art in einem Gefäß von bestimmtem Volumen bei bestimmter Temperatur im Gleichgewicht mit sich selbst befindlich. Wir nennen dieses Gemisch das „untersuchte Gleichgewichtsgemisch“. — Wir sagen: „Ein bestimmtes Atom befindet sich im Zustande ϱ“, wenn es einem Atomsystem angehört, das sich im Zustande ϱ befindet.

Wir finden dann empirisch „die Wahrscheinlichkeit W_ϱ eines (beliebig herausgegriffenen) Zustandes ϱ im untersuchten Gleichgewichtsgemische“, indem wir eine beliebige Art der vorhandenen Atome, etwa die Atome A_i, hervorheben und feststellen, wie groß der Bruchteil (b_ϱ) der Atome A_i ist, der sich im Zustande ϱ befindet. Es gilt dann:

$$W_\varrho = b_\varrho. \tag{1}$$

Den Inhalt dieser Beziehung werden wir nachfolgend unter der Bezeichnung „Satz 1“ anführen.

2. Relative Dauer. Wir können andererseits W_ϱ auch finden, indem wir im untersuchten Gleichgewichtsgemische ein beliebig herausgegriffenes Atom, etwa der Art A_i, während längerer Zeit beobachten und feststellen, durch welchen Bruchteil der Beobachtungsdauer das Atom im Zustand ϱ verweilt. Bezeichnen wir diesen Bruchteil mit b'_ϱ, so ist

$$b'_\varrho = b_\varrho, \tag{2}$$

und daher

$$W_\varrho = b'_\varrho. \tag{3}$$

Den Inhalt letzterer Beziehung werden wir nachfolgend unter der Bezeichnung „Satz 3“ anführen.

3. Durch Sprung erreichbare Zustände. Die Sätze (1) und (3) gelten unveränderlich auch im Falle, daß Wechselwirkungen der Atome mit dem Äther in Form von Atomsprüngen zugelassen werden. Jedoch haben wir bei Mitbetrachtung dieser Wechselwirkungen unseren Begriff des untersuchten Gleichgewichtsgemisches und der Wahrscheinlichkeit eines darin auftretenden Zustandes etwas zu differenzieren. Diese Begriffsbildung wird zwar im Endergebnis keine Rolle spielen, zur Präzisierung unserer Vorstellungen ist sie aber notwendig.

Wir erinnern hierzu daran, daß wir zur Annahme der Atomsprünge nur gegriffen haben, um die chemische Umsetzung zu erklären. Nun scheint es zwar unvermeidlich, diese Annahme auch auf chemisch wirkungslose Stöße zu erweitern, doch liegt kein Grund zu noch weiterer Verallgemeinerung vor: Nichts zwingt uns anzunehmen, daß auch Atome, die sich in keinem Stoßsysteme befinden, also frei herumfliegen, springen können.

Wir bleiben also dabei, daß Atomsprünge nur von Stoßzuständen ausgehen können, und daß daher durch Atomsprünge nur Stoßzustände erreicht werden können. Wir heben dementsprechend im untersuchten Gleichgewichtsgemische die Gesamtheit jener Atomsysteme (der untersuchten Art) hervor, die sich in Zuständen von der Art befinden, die durch Sprung eines Atoms entstanden sein können bzw. aus denen Atomsprünge ausgehen können, also mit anderen Worten: alle Atomsysteme der untersuchten Art, bei denen nicht sämtliche Atome des Systems frei einherfliegen, sondern zu mindest zwei derselben ein Stoßsystem bilden. Die derart hervorgehobenen Atomsysteme bezeichnen wir als solche, die sich in Zuständen befinden, die durch Sprung erreichbar sind. Man sieht, daß der Bruch b_s, der angibt, welcher Teil der Atomsysteme des untersuchten Gleichgewichtssystems sich in Zuständen befinden, die durch Sprung erreichbar sind, die Wahrscheinlichkeit W_s der Gesamtheit dieser Zustände angibt:

$$W_s = b_s. \tag{4}$$

Will man also etwa die relative Wahrscheinlichkeit W'_ϱ eines durch Sprung erreichbaren Zustandes ϱ angeben im Verhältnis zur Wahrscheinlichkeit der Gesamtheit der durch Sprung erreichbaren Zustände, so hat man den nach (1) oder (3) bestimmten Wert seiner Wahrscheinlichkeit noch mit b_s zu dividieren:

$$W'_\varrho = \frac{W_\varrho}{b_s}. \tag{5}$$

Bemerkt sei jedoch, daß letztere Beziehung für uns praktisch kaum von Bedeutung ist, da der Koeffizient $\frac{1}{b_s}$ aus unseren Berechnungen stets herausfällt. Das sieht man schon in I, 5, wo wir die Wahrscheinlichkeit eines Sprunges bei bestimmter Gelegenheit berechnen: die allgemeine Beziehung, die wir dabei erhalten (Satz 10), enthält b_s bereits nicht mehr.

4. Wahrscheinlichkeit eines Sprunges im allgemeinen. — Grundannahme. Indem wir die Wechselwirkungen zwischen Äther und Materie dem Prinzip der elementaren Unordnung unterworfen denken, können wir die Wahrscheinlichkeit $\pi_\varrho^{(i)}$ dafür, daß ein Sprung des beliebig herausgegriffenen Atoms A_i dieses gerade in den Zustand ϱ führt, angeben, indem wir durch hinreichend lange Zeit das betreffende Atom beobachten und feststellen, welcher Bruchteil seiner Sprünge die Eigenschaft hat, das Atom A_i in den Zustand ϱ zu führen[1]). Ist dieser Bruchteil $\beta_\varrho^{(i)}$, so ist

$$\pi_\varrho^{(i)} = \beta_\varrho^{(i)}. \tag{6}$$

Es fragt sich nun, welcher Zusammenhang soll angenommen werden zwischen $\pi_\varrho^{(i)}$ und W'_ϱ? zwischen der Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Atom in einen gewissen Zustand hineinspringt, und dafür, daß man es in diesem Zustande vorfindet? Man wird hierüber wohl verschiedene Annahmen machen können; wir selbst wollen versuchen, auf diese unvermeidliche Frage hier zunächst die denkbar einfachste Antwort zu geben und diese an ihren Konsequenzen zu prüfen.

Die denkbar einfachste Annahme, die man hierüber machen kann, ist nun offenbar die, daß man ein Atom relativ ebenso häufig in einem gewissen Zustand finden wird, als es vorkommt, daß es in den betreffenden Zustand hineinspringt. Dies bedeutet [bei Beachtung des Satzes 3 und der Definition (6)]:

$$\pi_\varrho^{(i)} = W'_\varrho. \tag{7}$$

Diese Annahme zeichnet sich nicht nur durch größte Einfachheit aus, sondern wird auch durch den wichtigen Umstand gestützt, daß sie eigentlich nur eine Anpassung der Sommerfeldschen statistischen Behandlung der Elektronensprünge[2]) auf Sprünge von Atomen ist.

Man sieht dies, indem man beachtet, daß der stationäre Zustand nur dann erhalten bleiben kann, wenn die Wahrscheinlichkeit dafür, daß

[1]) Dabei sind zur Zahl der Sprünge, „die das Atom A_i in den Zustand ϱ führen", auch jene Sprünge mitzuzählen, bei denen das Atom A_i aus dem Zustand ϱ heraus in diesen selben Zustand zurückspringt (siehe hierzu obigen Punkt I, 1).

[2]) A. Sommerfeld, Münchener Ber. 1917, S. 83.

ein Atom aus einem bestimmten Zustande herausspringt, die gleiche ist, wie dafür, daß das nämliche Atom in den betreffenden Zustand hineinspringt. Die Wahrscheinlichkeit $\pi^{(i)}_{\varrho\lambda}$ dafür, daß ein Sprung eines Atoms A_i gerade aus dem Zustande ϱ in den Zustand λ hineinführt, ist also

$$\pi^{(i)}_{\varrho\lambda} = W'_\varrho \cdot W'_\lambda. \tag{8}$$

Dies ist aber genau der erwähnte Ansatz von A. Sommerfeld für die Wahrscheinlichkeit eines Elektronensprunges.

Wir erweitern also nur auf das Problem der Reaktionsgeschwindigkeit einen Ansatz, der sich im nahe verwandten Gebiet der Intensitätsverteilung im Serienspektrum bereits mehrfach bewährt hat. —

Bemerkt sei hierzu noch, daß es nicht nur notwendig, sondern auch stets hinreichend zur Aufrechterhaltung des stationären Zustandes ist, daß die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Atom aus einem bestimmten Zustande herausspringt, die gleiche ist, wie dafür, daß es in den betreffenden Zustand hineinspringt. Sofern diese Bedingung des stationären Zustandes gewahrt bleibt, kann man also jedes beliebige Gesetz für die Wahrscheinlichkeit der Atomsprünge annehmen, ohne jemals zu Folgerungen geführt werden zu können, die mit dem thermodynamischen Gleichgewichte unverträglich sind: daß also die Reaktionsgeschwindigkeitsformeln, zu denen wir in der Folge gelangen, der Thermodynamik entsprechen, beweist nichts für unsere Grundannahme (7), sondern zeugt nur für die Folgerichtigkeit unserer Schlüsse.

5. Wahrscheinlichkeit eines gewissen Sprunges bei bestimmter Gelegenheit. Wir legen noch folgendes fest: Das Atom A_i befinde sich im Zustande ϱ. Es gelange zum Sprunge. Der Sprung soll das Atom A_i entweder zurück in den Ausgangszustand ϱ oder in den Zustand λ führen können. Wir fragen nach der Wahrscheinlichkeit φ_λ, daß der einsetzende Sprung das Atom A_i gerade in den Zustand λ führen wird.

Aus der gemachten Annahme elementarer Unordnung der Wechselwirkung von Äther und Materie folgt in Verbindung mit (7)

$$\varphi_\lambda = \frac{W'_\lambda}{W'_\varrho + W'_\lambda}, \tag{9}$$

und unter Berücksichtigung von (5):

$$\varphi_\lambda = \frac{W_\lambda}{W_\varrho + W_\lambda}. \tag{10}$$

Den Inhalt dieser Beziehung führen wir nachfolgend öfters als den „Satz (10)“ an.

Wenn für das Atom A_i im untersuchten Gleichgewichtsgemische gar keine anderen Zustände möglich sind als die Zustände ϱ und λ,

so wird speziell $W_\varrho + W_\lambda = 1$, doch kommt diesem Spezialfall keine besondere Bedeutung zu.

6. Wahrscheinlichkeit, daß ein gewisses Atom bei bestimmter Gelegenheit zum Sprunge gelangt. Wir denken uns wieder ein Atom A_i im Zustande ϱ. Wenn nun irgend ein Atom eines Atomsystems, das sich im Zustande ϱ befindet, zum Sprunge gelangt, so wollen wir sagen: „es gelangt ein Atomsystem ϱ zum Sprunge". Nun ist nach (7) die relative Häufigkeit und hiermit die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Atomsystem ϱ zum Sprunge gelangt:

$$\pi_\varrho = W_\varrho', \tag{11}$$

und entsprechenderweise

$$\pi_\lambda = W_\lambda'. \tag{12}$$

Ist nun ferner f_i die Wahrscheinlichkeit dafür, daß im Falle, daß ein Atomsystem ϱ zum Sprunge gelangt, gerade ein Atom A_i springt, und f_i' die Wahrscheinlichkeit dafür, daß im Falle, daß ein Atomsystem λ zum Sprunge gelangt, gerade ein Atom A_i springt, so ist die Wahrscheinlichkeit $\pi_{\varrho\lambda}^{(i)}$, daß ein beliebiger Atomsprung gerade ein Atom A_i aus dem Zustand ϱ in den Zustand λ hinüberführt, unter Verwendung von (10):

$$\pi_{\varrho\lambda}^{(i)} = W_\varrho' \cdot f_i \cdot \frac{W_\lambda}{W_\varrho + W_\lambda}, \tag{13}$$

und die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein beliebiger Atomsprung gerade den entgegengesetzten Effekt hat:

$$\pi_{\lambda\varrho}^{(i)} = W_\lambda' \cdot f_i' \cdot \frac{W_\varrho}{W_\varrho + W_\lambda}. \tag{14}$$

Nun fordert die Stationarität des untersuchten Gleichgewichtsgemisches

$$\pi_{\varrho\lambda}^{(i)} = \pi_{\lambda\varrho}^{(i)}, \tag{15}$$

und daher unter Berücksichtigung von (5)

$$f_i = f_i'. \tag{16}$$

Den Inhalt dieser Beziehung werden wir nachfolgend als den „Satz 16" anführen.

7. Wahrscheinlichkeit von Fahrzuständen. Wir wollen nun nach der Wahrscheinlichkeit eines Fahrzustandes fragen, wobei wir uns auf den Fall beschränken wollen, daß in den Atomsystemen der untersuchten Art niemals mehr als ein im Fahrzustand befindliches Stoßsystem zu gleicher Zeit enthalten ist. Enthält ein Atomsystem ein im Fahrzustand befindliches Stoßsystem, so sagen wir: „das Atomsystem befindet sich in einem Fahrzustand".

Aus der Bedingung des stationären Zustandes folgt dann, daß im untersuchten Gleichgewichtsgemische pro Zeiteinheit ebenso viel Atomsysteme der untersuchten Art in einen Fahrzustand springen, als sprungerregende Stöße pro Sekunde erfolgen.

Bezeichnen wir nun mit γ die Anzahl Atomsprünge pro Sekunde im untersuchten Gleichgewichtsgemische, mit s die Anzahl sprungerregender Stöße in diesem Gemische, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein herausgegriffenes Atomsystem der untersuchten Art sich gerade in einem Fahrzustande befindet, also die Wahrscheinlichkeit W_f des Fahrzustandes [auf Grund von (7) unter Berücksichtigung von (5)]:

$$W_f = \frac{s\, b_s}{\gamma}. \tag{17}$$

Soll W_f speziell die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Fahrzustandes — etwa jene des Fahrzustandes $[M_1 M_2]$ — bedeuten, so ist unter s die Anzahl pro Sekunde erfolgender sprungerregender Stöße $[M_1 M_2]$ im untersuchten Gleichgewichtsgemische zu verstehen. Nachfolgend werden wir die Beziehung (17) stets in letzterem speziellen Sinne anwenden.

Man bedenke hierzu noch, daß man in einer stationären Schar von Atomen, also insbesondere auch im untersuchten Gleichgewichtsgemische, stets eine beliebige Art von Elementarvorgängen ausschalten kann — wenn man die exakt entgegengesetzt verlaufenden Vorgänge ebenfalls ausschaltet —, ohne daß dadurch die relative Häufigkeit (Wahrscheinlichkeit) der koexistierenden Zustände geändert wird. Man denke sich also im untersuchten Gleichgewichtsgemische alle (oder fast alle) Sprünge ausgeschaltet, welche chemische Umsetzung herbeiführen.

Dann wird jeder sprungerregende Stoß jedenfalls nur einen solchen Sprung erregen, welcher das Stoßsystem direkt in den Fahrzustand führen wird. Einen solchen Stoß kann man einen „physikalischen Stoß“ nennen: man sieht, daß W_f die Wahrscheinlichkeit des physikalischen Stoßzustandes bedeutet oder auch, laut Satz (1), den Bruchteil der Atomsysteme der untersuchten Art, der sich jeweils im physikalischen Stoßzustande befindet. Entsprechend ergibt sich auch die Dauer D eines physikalischen Stoßes $[M_1, M_2]$ unter Verwendung des Satzes (3):

$$D = \frac{W_f}{s'} = \frac{b_s s}{\gamma . s'},$$

worin s' die Anzahl der von einem bestimmten Molekül (freien Atom) M_1 im untersuchten Gleichgewichtsgemische pro Sekunde erlittenen Stöße $[M_1, M_2]$ ist.

Auf eine eingehende Diskussion der physikalischen Bedeutung von D wollen wir jedoch einstweilen verzichten.

8. Ausschließung simultaner Atomsprünge. Schließlich sei noch hier auf eine Schwierigkeit hingewiesen, die sich beim Rechnen auf Grund der Beziehung (7) zeigt. Um diese anzuwenden, muß im Augenblick, wo jeweils ein Sprung endigt, stets ein ganz bestimmter Wert von W' für den Zustand des Atoms charakteristisch sein. Das ist nur möglich, wenn auch das Atomsystem, dem das Atom in diesem Augenblick angehört, einen ganz bestimmten Zustand hat. Einen solchen zu definieren scheint aber schwierig, wenn sich etwa ein Atom dieses Systems im fraglichen Augenblicke gerade im Sprunge befindet. Deswegen wollen wir letztere Möglichkeit zunächst ausschließen. Die spezielle Vereinfachung, die wir uns diesbezüglich in der Folge erlauben, läßt sich so fassen: in einem Stoßsystem springt zu gleicher Zeit immer nur ein Atom.

III. Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeit.

1. Elementare Umsetzung. Als solche haben wir eine Umsetzung bezeichnet, die in einem Sprunge ablaufen kann. Beispiele dafür sind Reaktionen vom Typus

$$Br + H_2 \rightleftarrows BrH + H \text{ [1]}. \tag{18}$$

Damit diese Umsetzung etwa von links nach rechts erfolge, genügt es, daß ein H-Atom des H_2-Moleküls zum Br-Atom hinüberspringe und mit diesem BrH bilde. Ein entgegengesetzter Sprung vollzieht die Rückreaktion.

Wir untersuchen ein Gleichgewichtsgemisch (18) von bestimmter Temperatur und bestimmtem Volumen, bestehend aus einer Schar von Atomsystemen, deren jedes

$$1 \text{ Atom Br und } 2 \text{ Atome H} \tag{19}$$

umfaßt. Das Atomsystem (19) kommt dabei in zwei verschiedenen chemischen Zuständen vor: in den Zuständen $Br + H_2$ und $BrH + H$. Den ersten dieser Zustände nennen wir den Zustand 1, den zweiten den Zustand 2. Beide Zustände enthalten Stoßsysteme, es sind also beide durch Sprung erreichbar. Demnach ist in unserem Gleichgewichtsgemische die durch Gleichung (4) definierte Größe b_s gleich eins:

$$b_s = 1. \tag{20}$$

Wir untersuchen nun die Reaktionsgeschwindigkeiten pro Volumeinheit g_1 bzw. g_2 der Hin- bzw. Rückreaktion (18) im untersuchten

[1]) Nach Bodenstein und Fink (ZS. f. phys. Chem. **57**, 168, 1907) verläuft die Bromwasserstoffbildung nach diesem Schema.

Gleichgewichtsgemische (18). Selbstverständlich muß sich dabei dem Gleichgewichte entsprechend ergeben:

$$g_1 = g_2.$$

Damit ein Atomsystem (19) sich aus dem Zustand 1 in den Zustand 2 umsetze, haben zwei Ereignisse einzutreten: 1. es muß ein sprungerregender Stoß $[Br, H_2]$ erfolgen, 2. es muß beim Sprunge, der hierbei einsetzt, das Stoßsystem $[Br, H_2]$ in den Fahrzustand $[BrH, H]$ springen.

Die Anzahl s_1 der sprungerregenden Stöße $[Br, H_2]$ in der Volumeinheit ist gleich

$$s_1 = S_1 c_{Br} c_{H_2}, \tag{21}$$

wenn S_1 die Zahl der sprungerregenden Stöße $[Br, H_2]$ im Einheitsgemische $[Br, H_2]$ ist und c_{Br} bzw. c_{H_2} die Konzentrationen der Gase Br und H_2 im untersuchten Gleichgewichtsgemische (18) sind; die Wahrscheinlichkeit φ_2 dafür, daß ein bestimmter Sprung, der im Stoßsysteme $[Br, H_2]$ einsetzt, dieses System gerade in den Fahrzustand $[BrH, H]$ führt, ergibt sich nach Satz (10) zu

$$\varphi_2 = f\,\frac{W_2}{W_1 + W_2}, \tag{22}$$

worin f die Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß gerade ein H-Atom zum Sprunge gelangt und W_1 bzw. W_2 die Wahrscheinlichkeiten der Fahrzustände $[Br, H_2]$ bzw. $[BrH, H]$ sind. Nach Satz (17) ist unter Berücksichtigung von (20)

$$W_1 = \frac{s_1}{\gamma'}, \tag{23}$$

wo γ' die Anzahl Atomsprünge pro Zeiteinheit im untersuchten Gleichgewichtsgemische (18) bedeutet. Ferner ist nach (21)

$$W_1 = S_1 c_{Br} c_{H_2} \frac{1}{\gamma'}. \tag{24}$$

Bezeichnet man ferner mit S_2 die Zahl der sprungerregenden Stöße $[BrH, H]$ im Einheitsgemische $[BrH, H]$, so wird analog

$$W_2 = S_2 c_{BrH} c_H \frac{1}{\gamma'}. \tag{25}$$

Nun ist gemäß der Definition von φ_2

$$g_1 = s_1 \varphi_2\,[1]. \tag{26}$$

---

[1]) Hierin ist — wie in dieser Abhandlung überall — als Einheit der Reaktionsgeschwindigkeit die pro Sekunde und Kubikzentimeter umgesetzte Anzahl Moleküle (Atomsysteme) genommen. Umrechnung auf die gewöhnliche Einheit $\left(\frac{\text{Mol}}{\text{ccm/sec}}\right)$ erfolgt durch Division mit $6{,}1 \cdot 10^{23}$.

Daher

$$g_1 = f \frac{S_1 S_2 c_{Br} c_{H_2} c_{BrH} c_H}{S_1 c_{Br} c_{H_2} + S_2 c_{BrH} c_H}. \tag{27}$$

Definiert man die Konstante K_g des Gleichgewichtes (18) durch

$$K_g = \frac{c_{BrH} c_H}{c_{Br} c_{H_2}}, \tag{28}$$

so wird

$$g_1 = f \frac{c_{BrH} \cdot c_H S_1 S_2 K_g}{S_1 + S_2 K_g}. \tag{29}$$

Auf analogem Wege erhält man für die Gegenreaktion unter Mitberücksichtigung des Satzes (16)

$$g_2 = f \frac{c_{BrH} c_H S_1 S_2 K_g}{S_1 + S_2 K_g}. \tag{30}$$

Sind also k_1 bzw. k_2 die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Hin- bzw. Rückreaktion, so wird

$$k_1 = f \frac{S_1 S_2 K_g}{S_1 + S_2 K_g}, \tag{29a}$$

$$k_2 = f \frac{S_1 S_2}{S_1 + S_2 K_g}, \tag{30a}$$

wodurch die bekannte Forderung der Thermodynamik

$$K_g = \frac{k_1}{k_2} \tag{31}$$

erfüllt und hiermit auch die Reaktionsisochore befriedigt ist.

Man kann die Gleichungen (29a) und (30a) noch weiter vereinfachen, wenn K_g klein oder groß im Vergleich zur Einheit ist. Nehmen wir etwa ersteres an, so wird angenähert

$$k_1 \cong f S_2 K_g, \tag{32}$$

$$k_2 \cong f S_2, \tag{33}$$

worin f von der Größenordnung 1 ist. Auch die beiden letzteren Gleichungen (32) und (33) genügen der Forderung (31)[1]).

---

[1]) Setzt man S_1 bzw. S_2 gleich den gastheoretischen Stoßzahlen im Einheitsgemische der Reaktionsteilnehmer auf der linken bzw. der rechten Reaktionsseite, so sieht man, daß die Formeln (29a) und (30a) von den vom Verfasser in ZS. für Elektroch. **26**, 49, 1920 abgeleiteten Gleichungen, die dort mit Nr. (23) und (24) bezeichnet sind, abweichen. Dies hat seine Ursache darin, daß dort die Wahrscheinlichkeit eines Fahrzustandes noch allgemein proportional der Wahrscheinlichkeit des entsprechenden Einheitsgemisches angenommen wurde.

Praktisch ist zwar der hierdurch in der Geschwindigkeitsformel bedingte Fehler belanglos, theoretisch aber wichtig, weil nur durch Elimination desselben Übereinstimmung mit der Forderung der Thermodynamik erzielt werden kann: die Möglichkeit, die Wahrscheinlichkeit von Fahrzuständen zu definieren und damit die erwähnte Schwierigkeit zu beheben, hat sich eben nur auf Grund der Anschauung ergeben, die im vorliegenden Aufsatze vertreten wird.

2. **Allgemeine bimolekulare Umsetzung.** Im allgemeinen wird eine chemische Umsetzung nicht als in einem Sprunge ablaufend denkbar sein. Wir behandeln auch diesen allgemeinen Fall an der Hand eines Beispieles. Als solches sei die Reaktion

$$2\,JH \rightleftarrows J_2 + H_2 \tag{34}$$

angeführt. Es ist evident, daß diese Umsetzung nicht durch einen einzigen Atomsprung bewirkt werden kann, daß sie vielmehr nur durch eine Reihe von Reaktionssprüngen erklärt werden kann. Insbesondere ist aus Gründen, die an anderem Orte angegeben werden sollen, etwa folgender Reaktionsverlauf wahrscheinlich:

$$\left.\begin{array}{lll} \text{1. Reaktionssprung:} & JH + JH & \rightarrow JH + J + H \\ \text{2.} \quad " & JH + J + H & \rightarrow H_2 + J + J \\ \text{3.} \quad " & H_2 + J + J & \rightarrow H_2 + J_2 \end{array}\right\} \tag{35}$$

Zwischen den beiden Fahrzuständen $[JH, JH]$ und $[H_2, J_2]$ treten also die beiden Intermediärzustände $[JH, J, H]$ und $[H_2, J, J]$ auf[1]).

Wenden wir nun wieder dieselbe Betrachtungsweise an, wie im vorangehenden Abschnitte: Das untersuchte Gleichgewichtsgemisch (34) bestehe aus einer Schar von Atomsystemen, deren jedes aus

$$2 \text{ Atomen H und } 2 \text{ Atomen J} \tag{36}$$

besteht, und deren Gesamtheit ein bestimmtes Volumen einnimmt und eine bestimmte Temperatur hat. Diese Atomsysteme können in vier verschiedenen chemischen Zuständen auftreten: im Zustande $2\,HJ$ und im Zustande $H_2 + J_2$ — welche wir die Zustände I bzw. II bezeichnen wollen — und außerdem in den beiden Intermediärzuständen $[JH, J, H]$ und $[H_2, J, J]$. Alle vier Zustände sind durch Sprung erreichbar, demnach die durch (4) definierte Größe b_s hier wiederum gleich 1:

$$b_s = 1. \tag{37}$$

Wir untersuchen nun die Reaktionsgeschwindigkeiten pro Volumeinheit g_{I} bzw. g_{II} der Hin- und Rückreaktionen (34) im untersuchten Gleichgewichtsgemische (34) — wobei sich freilich ergeben muß:

$$g_{\text{I}} = g_{\text{II}}.$$

Damit ein Atomsystem (36) sich aus dem Zustande I in den Zustand II umsetze, müssen vier Ereignisse einander folgen: 1. es muß ein sprungerregender Stoß $[JH, JH]$ erfolgen, 2. hierauf muß der erste Reaktionssprung von (35) eintreten, 3. hierauf der zweite Reaktionssprung von (35) und schließlich 4. hierauf der dritte Reaktionssprung von (35).

---

[1]) In den Intermediärzuständen sind die einzelstehenden Atome J und H nicht als völlig freie Atome zu denken, sondern nur als sehr locker gebunden.

Die Anzahl s_1 der sprungerregenden Stöße [JH, JH] in der Volumeinheit ist gleich

$$s_{\mathrm{I}} = S_{\mathrm{I}} c_{\mathrm{JH}}^2, \tag{38}$$

wo S_{I} die Zahl der sprungerregenden Stöße [JH, JH] im JH-Gase von der Konzentration 1 ist und c_{JH} die Konzentration des JH_2-Gases im untersuchten Gleichgewichtsgemische ist.

Gibt ferner φ' die Wahrscheinlichkeit dafür an, daß ein sprungerregender Stoß [JH, JH] zum Eintreten des ersten Reaktionssprunges führt, φ'' die Wahrscheinlichkeit dafür, daß nach dem ersten Reaktionssprung der zweite Reaktionsprung eintritt, φ''' die Wahrscheinlichkeit dafür, daß auf den zweiten Reaktionssprung der dritte Reaktionssprung folgt, so wird

$$g_{\mathrm{I}} = S_{\mathrm{I}} c_{\mathrm{JH}}^2 \varphi' \varphi'' \varphi'''. \tag{39}$$

Nun ergibt sich durch Anwendung des Satzes (10) der Reihe nach

$$\varphi' = f' \frac{W_\alpha}{W_{\mathrm{I}} + W_\alpha}, \tag{40}$$

$$\varphi'' = f'' \frac{W_\beta}{W_\alpha + W_\beta}, \tag{41}$$

$$\varphi''' = f''' \frac{W_{\mathrm{II}}}{W_\beta + W_{\mathrm{II}}}, \tag{42}$$

worin W_{I} bzw. W_{II} die Wahrscheinlichkeiten der Fahrzustände [JH, JH] bzw. $[J_2, H_2]$ sind; W_α bzw. W_β die Wahrscheinlichkeiten der beiden Intermediärzustände sind und f', f'' bzw. f''' die Wahrscheinlichkeiten dafür angeben, daß nach dem Stoße bzw. nach dem ersten und zweiten Reaktionssprunge jedesmal gerade ein solches Atom zum Springen kommt, dessen Sprung den Fortgang der Hinreaktion (34) [im Sinne des Mechanismus (35)] fördern kann. Man sieht, daß speziell $f' = 1$ ist, da ein jedes Atom des Stoßsystems [JH, JH] gleich geeignet ist, den ersten Reaktionssprung von (35) zu vollbringen. Man erhält nun durch Einsetzen von (40), (41), (42) in (39)

$$g_{\mathrm{I}} = \frac{S_{\mathrm{I}} c_{\mathrm{JH}}^2 f' W_\alpha f'' W_\beta f''' W_{\mathrm{II}}}{(W_{\mathrm{I}} + W_\alpha)(W_\alpha + W_\beta)(W_\beta + W_{\mathrm{II}})}. \tag{43}$$

Desgleichen ergibt sich für die Gegenreaktion, wenn S_{II} die sprungerregende Stoßzahl im Einheitsgemisch $[J_2, H_2]$ ist und c_{J_2} bzw. c_{H_2} die Konzentrationen von J_2 bzw. H_2 im untersuchten Gleichgewichtsgemische sind — unter Mitberücksichtigung des Satzes (16)

$$g_{\mathrm{II}} = \frac{S_{\mathrm{II}} c_{J_2} c_{H_2} f''' W_\beta f'' W_\alpha f' W_{\mathrm{I}}}{(W_{\mathrm{II}} + W_\beta)(W_\alpha + W_\beta)(W_\alpha + W_{\mathrm{I}})}. \tag{44}$$

Man wendet nun wieder den Satz (17) an und erhält [unter Berücksichtigung von (37)]:

$$g_{\rm I} = \frac{S_{\rm I}\, c_{\rm JH}^2 f'\, W_\alpha f''\, W_\beta f''' \frac{S_{\rm II}\, c_{\rm H_2} c_{\rm J_2}}{\gamma''}}{\left(\frac{S_{\rm I}\, c_{\rm JH}^2}{\gamma''} + W_\alpha\right)(W_\alpha + W_\beta)\left(W_\beta + \frac{S_{\rm II}\, c_{\rm J_2} c_{\rm H_2}}{\gamma''}\right)} \tag{45}$$

bzw.

$$g_{\rm II} = \frac{S_{\rm II}\, c_{\rm J_2} c_{\rm H_2} f'''\, W_\beta f''\, W_\alpha f' \frac{S_{\rm I}\, c_{\rm JH}^2}{\gamma''}}{\left(\frac{S_{\rm II}\, c_{\rm J_2} c_{\rm H_2}}{\gamma''} + W_\beta\right)(W_\alpha + W_\beta)\left(W_\alpha + \frac{S_{\rm II}\, c_{\rm JH}^2}{\gamma''}\right)}, \tag{46}$$

worin γ'' die Anzahl der pro Zeiteinheit im untersuchten Gleichgewichtsgemische (34) eintretenden Atomsprünge ist. Wir definieren nun als Gleichgewichtskonstante des Gleichgewichts (34):

$$K_g' = \frac{c_{\rm J_2} c_{\rm H_2}}{c_{\rm JH}^2} \tag{47}$$

und schreiben c_α und c_β für die Konzentration der im ersten bzw. zweiten Intermediärzustande befindlichen Atomsysteme (36) im untersuchten Gleichgewichtsgemische, ferner definieren wir die (intermediären) Gleichgewichtskonstanten

$$\frac{c_\alpha}{c_{\rm JH}^2} = K', \tag{48}$$

$$\frac{c_\beta}{c_\alpha} = K'', \tag{49}$$

$$\frac{c_{\rm H_2} c_{\rm J_2}}{c_\beta} = K''', \tag{50}$$

und führen zugleich die Bezeichnung Z ein für die Anzahl von Grammäquivalenten der Atomsysteme (36) pro Volumeinheit des untersuchten Gleichgewichtsgemisches — wobei man bemerkt, daß man Z durch die Konzentrationswerte ausdrücken kann, z. B. $Z = c_{\rm J_2} + c_\alpha + c_\beta + c_{\rm JH}$. Es wird dann zunächst

$$W_\alpha = \frac{c_\alpha}{Z}, \tag{51}$$

$$W_\beta = \frac{c_\beta}{Z} \tag{52}$$

und es folgt aus (45) bzw. (46) nach Erweiterung mit Z und Umordnung

$$g_{\rm I} = \frac{c_{\rm JH}^2 f' f'' f''' S_{\rm I} S_{\rm II} K_g' \frac{Z}{\gamma''}}{\left(S_{\rm I} \frac{Z}{\gamma''} + K'\right)(1 + K'')\left(1 + \frac{S_{\rm II} Z K'''}{\gamma''}\right)}. \tag{53}$$

Für die Geschwindigkeitskonstanten k_{I} bzw. k_{II} der Hin- bzw. Rückreaktion (34) erhält man nun, indem man noch $f' f'' f''' = F$ und

$$\frac{Z}{\gamma''} = \sigma \tag{54}$$

setzt,

$$k_{\text{I}} = \frac{F S_{\text{I}} S_{\text{II}} K'_g \sigma}{(S_{\text{I}} \sigma + K')(1 + K'')(1 + S_{\text{II}} \sigma K''')}, \tag{55}$$

$$k_{\text{II}} = \frac{F S_{\text{I}} S_{\text{II}} \sigma}{(S_{\text{I}} \sigma + K')(1 + K'')(1 + S_{\text{II}} \sigma K''')}, \tag{56}$$

wonach die Forderung der Thermodynamik

$$K'_g = \frac{k_{\text{I}}}{k_{\text{II}}} \tag{57}$$

und damit die Reaktionsisochore auch diesfalls identisch erfüllt erscheinen.

Die Größe σ muß von der Verdünnung des untersuchten Gleichgewichtsgemisches offenbar unabhängig sein und kann nur konstant sein oder von T abhängen:

$$\sigma = f(T). \tag{58}$$

Die Gleichungen (55) und (56) kann man natürlich ohne weiteres auch auf Reaktionen übertragen, bei denen mehr als zwei Intermediärzustände auftreten. Hierbei ändern sich die Gleichungen (55) und (56) nur insofern, als für jeden weiteren Intermediärzustand ein weiterer Koeffizient von der Form $(1 + K)$ im Nenner auftritt, wobei die K-Werte neue intermediäre Gleichgewichtskonstanten bedeuten.

Im allgemeinen werden nun wieder die Größen K', K'', K''' teils sehr groß, teils sehr klein im Verhältnis zur Einheit sein. Z. B. sind (aus naheliegenden, an anderen Orten näher zu erörternden Gründen) in unserem Falle

$$K' \ll 1, \tag{59}$$

$$K'' \gg 1, \tag{60}$$

$$K''' \gg 1. \tag{61}$$

Man kann daher angenähert schreiben:

$$k_{\text{I}} \cong \frac{F K'}{\sigma}, \tag{62}$$

$$k_{\text{II}} \cong \frac{F}{\sigma K'' K'''}, \tag{63}$$

wo F von der Größenordnung 1 ist.

Die Formeln (62) und (63) befriedigen ebenfalls die Forderung (57).

3. Elementare Dissoziation und Assoziation. Als solche haben wir Dissoziationen und Assoziationen bezeichnet, die in einem Sprunge ablaufen können. Als Beispiel möge dienen die Reaktion

$$Br_2 \rightleftarrows 2\,Br. \tag{64}$$

An das letztere Beispiel sei die Ableitung der Geschwindigkeitsgleichungen für einfache Dissoziationen und Assoziationen geknüpft. Unsere Betrachtungsweise ist dabei wieder analog wie in den vorangehenden beiden Abschnitten. Wir untersuchen ein Gleichgewichtsgemisch (64) bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Volumen, welches aus einer Schar von Atomsystemen besteht, deren jedes diesmal

$$2 \text{ Atome Br} \tag{65}$$

umfaßt. Diese Atomsysteme können in zwei verschiedenen chemischen Zuständen auftreten: als Brommoleküle und als freie Bromatome. Ersteren Zustand bezeichnen wir als Zustand A, letzteren als Zustand B. Nur der Zustand A ist durch Sprung erreichbar, daher ist die durch (4) definierte Größe b_s diesmal gleich dem Bruchteil der im Zustande A befindlichen Atomsysteme. Es ist klar, daß man diesen Bruchteil auf elementarem Wege ausdrücken kann durch die Gleichgewichtskonstante K_g'' des Gleichgewichtes (64) und durch die Anzahl Grammäquivalente der Atomsysteme (65) pro Volumeinheit. Da aber die Größe b_s aus unseren Gleichungen herausfällt, lassen wir ihre Berechnung beiseite und gehen über zur Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeiten g_A bzw. g_B der Hin- bzw. Rückreaktionen (64) im untersuchten Gleichgewichtsgemische (64), wobei sich freilich

$$g_A = g_B$$

ergeben muß.

Damit ein Atomsystem (65) sich aus dem Zustande A in den Zustand B umsetze, braucht nur ein einziges Ereignis einzutreten: ein Sprung, der den Übergang bewirkt. Damit ein Sprung diesen Übergang erfolgen lasse, muß er 1. von dem Zustande A ausgehen, 2. in den Zustand B führen.

Nun wollen wir die gesamte Anzahl der pro Zeiteinheit im untersuchten Gleichgewichtsgemische (64) erfolgenden Atomsprünge mit γ''' bezeichnen, die Anzahl der sprungerregenden Stöße im Gleichgewichtsgemische zwischen Br-Atomen pro Zeit und Volumeinheit mit s, so ist die Anzahl Γ der Sprünge, die im Gleichgewichtsgemische pro Zeit- und Volumeinheit von dem Zustande A ausgehen,

$$\Gamma = \gamma''' - s. \tag{66}$$

Ist ferner W_A die Wahrscheinlichkeit des Zustandes A, W_B die Wahrscheinlichkeit des Fahrzustandes [Br, Br] im untersuchten Gleichgewichtsgemische, so ist die Wahrscheinlichkeit φ_B dafür, daß ein bestimmter Sprung gerade in den Fahrzustand [Br, Br] führe, nach Satz (10)

$$\varphi_B = \frac{W_B}{W_A + W_B}. \tag{67}$$

Nun ist nach dem Satze (17)

$$W_B = \frac{s b_s}{\gamma'''}, \tag{68}$$

$$W_A = \frac{\Gamma b_s}{\gamma'''}, \tag{68a}$$

daher wegen (66)

$$\varphi_B = \frac{s}{\gamma'''} \tag{69}$$

und

$$g_A = \Gamma \varphi_B = (\gamma''' - s) \frac{s}{\gamma'''}. \tag{70}$$

Nun ist die Geschwindigkeitskonstante k_A der Hinreaktion (64) (definitionsgemäß)

$$k_A = \frac{g_A}{c_{Br_2}}, \tag{71}$$

wenn c_{Br_2} die Konzentration des undissoziierten Broms ist. Bezeichnet man ferner mit S die Anzahl sprungerregender Stöße, die zwischen Br-Atomen eines Br-Gases von der Konzentration 1 pro Volum- und Zeiteinheit erfolgen, und mit c_{Br} die Konzentration des atomistischen Bromgases im Gleichgewichtsgemische, — wodurch gesetzt werden kann:

$$s = S c_{Br}^2, \tag{72}$$

so erhält man durch Einsetzen dieses Wertes in (70) bzw. (71)

$$k_A = (\gamma''' - S c_{Br}^2) \frac{S}{\gamma'''} K_g''. \tag{73}$$

Indem man nun rechts mit c_{Br_2} erweitert, sieht man, daß k_A sich nur dann als unabhängig von der Dichte des untersuchten Gleichgewichtsgemisches ergeben kann, wenn γ'''/c_{Br_2} (bei gegebener Temperatur) konstant ist. Setzt man also:

$$\frac{\gamma'''}{c_{Br_2}} = \omega, \tag{74}$$

so folgt

$$k_A = (\omega - S K_g'') \frac{S K_g''}{\omega}, \tag{74a}$$

worin [analog zu (58)]

$$\omega = f(T) \tag{75}$$

gilt. Möglicherweise kann auch $f(T) =$ konst sein.

Wir kehren nun zum untersuchten Gleichgewichtsgemische zurück und fragen nach der Geschwindigkeit der Rückreaktion (64), g_B. Damit sich ein Atomsystem (65) aus dem Zustande B in den Zustand A umsetze, müssen zwei Ereignisse einander folgen: 1. ein sprungerregender Stoß [Br, Br], 2. ein hierauf folgender Sprung, der gerade in den Zustand A führt.

Da die Anzahl der ersten Ereignisse pro Volum- und Zeiteinheit gleich s ist, die Wahrscheinlichkeit des zweiten Ereignisses laut Satz (10):

$$\varphi_A = \frac{W_A}{W_A + W_B}, \tag{76}$$

so ist folglich

$$g_B = s\,\frac{W_A}{W_A + W_B}, \tag{77}$$

woraus durch Einsetzen von (66), (68) und (68a) folgt:

$$g_B = (\gamma''' - s)\frac{s}{\gamma'''}. \tag{78}$$

Ist nun k_B die Geschwindigkeitskonstante der Bromassoziation, so ist (definitionsgemäß)

$$k_B = \frac{g_B}{c_{\mathrm{Br}}^2}. \tag{79}$$

Daher folgt, wenn man setzt:

$$K_g'' = \frac{c_{\mathrm{Br}}^2}{c_{\mathrm{Br}_2}}, \tag{80}$$

$$k_B = (\omega - S K_g'')\frac{S}{\omega}. \tag{81}$$

Hiermit erscheint wieder die thermodynamische Forderung: $K_g'' = \frac{k_A}{k_B}$ identisch erfüllt.

Auch die Formeln (74a) und (81) kann man näherungsweise vereinfachen: Indem man nämlich die einleuchtende (an anderen Orten noch eingehend zu begründende) Annahme einführt, daß ω groß im Verhältnis zu S ist, — und außerdem die Temperatur so wählt, daß K_g'' von der Größenordnung 1 werde, so wird

$$k_A \cong S K_g'', \tag{82}$$

$$k_B \cong S. \tag{83}$$

4. Orientierung über erfahrungsmäßige Richtigkeit der Geschwindigkeitsformeln. Durch die in den vorangehenden Abschnitten III/1, III/2 und III/3 erfolgte Ableitung von Geschwindigkeitsformeln, welche die Reaktionsisochore allgemein befriedigen, ist die Aufgabe, die sich der vorliegende Aufsatz gestellt hat, eigentlich erledigt. Die zahlenmäßige Auswertung und anschließende Prüfung der Geschwindigkeitsformeln wollen wir uns nämlich — wie zu Eingang bereits bemerkt — für eine andere Mitteilung vorbehalten.

Immerhin sei dieser hier kurz folgendes vorweggenommen: Nach einer Regel von Trautz fügen sich alle Gasreaktionen folgender Näherungsformel:

$$k = z e^{-\frac{Q}{RT}}, \tag{84}$$

wo k die Geschwindigkeitskonstante und Q eine hypothetische Wärmetönung ist, die sich aus dem Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit ableiten läßt, ferner z eine Größe bedeutet, die von gleicher Größenordnung ist wie die gastheoretische Stoßzahl bei Einheit der Gasdichte (ca. 10^{37}).

Nun sieht man, daß unsere Näherungsformeln (32), (33), (62), (63), (82) und (83) alle in (84) übergehen, wenn wir der Reihe nach die folgenden, leicht zu begründenden Näherungsansätze einführen:

in Gleichung (32): $f S_{\mathrm{I}} \simeq z$ und $K_g \simeq e^{-\frac{Q}{RT}}$,

„ „ (33): $f S_{\mathrm{II}} \simeq z$,

„ „ (62): $\dfrac{F K'}{\sigma} \simeq z e^{-\frac{Q}{RT}}$,

„ „ (63): $\dfrac{F}{\sigma K'' K'''} \simeq z e^{-\frac{Q}{RT}}$,

„ „ (82) u. (83): $S \simeq z$

und in Gleichung (82) außerdem noch: $K_g'' \simeq e^{-\frac{Q}{RT}}$.

Für die Reaktionsgeschwindigkeit der exothermen elementaren Umsetzung, sowie der elementaren Assoziation haben wir also, um (84) anzuwenden, speziell $Q = 0$ zu setzen, d. h. es soll merklich jeder Zusammenstoß zur Reaktion führen. Auch dieses entspricht der Erfahrung [1]).

Eine noch näher ins einzelne gehende Übereinstimmung mit der Erfahrung findet man für die Gleichung (32), indem man sie durch Verwendung der Beziehung $f S_{\mathrm{I}} \simeq z$ in die vom Verfasser [2]) abgeleitete, an der Erfahrung bestätigte Näherungsformel:

$$k \simeq z K_g \tag{85}$$

überführt.

Die Bestätigung unserer Geschwindigkeitsgleichungen kann also in mancher Hinsicht als bereits sichergestellt betrachtet werden.

Als merkwürdig sei hervorgehoben, daß auch im Falle der elementaren Dissoziation die Stoßzahl als Koeffizient vorkommt, obschon wir uns diesen Vorgang rein als Absorption von Ätherenergie vorgestellt haben. Das kommt eben daher, daß die Stoßzahl in die Wahrscheinlichkeit des Fahrzustandes eingeht.

---

[1]) Man vergleiche die Zusammenstellung von K. F. Herzfeld, Ann. d. Phys. (4) **59**, 635, 1919, auf S. 645.

[2]) Magy. Chem. Foly. **25**, 136, 1919 und ZS. f. Elektrochem. **26**, 49, 1920. — Bemerkt sei, daß Gleichung (85) auch annähernd mit einer von K. F. Herzfeld (Ann. d. Phys. **59**, 635, 1919) für den gleichen Fall abgeleiteten Formel zusammenfällt, doch wollen wir auf diese hier nicht näher eingehen.

Zusammenfassung.

1. Aus der nichtmechanischen Natur der chemischen Vorgänge folgt in Verbindung mit der Quantenhypothese, daß die chemische Umsetzung durch — den Bohrschen Elektronensprüngen analoge — Atomsprünge bewirkt wird. Es wurde angenommen, daß die Atomsprünge ungeordnet erfolgen, und zwar, daß sie vom denkbar einfachsten statistischen Prinzip beherrscht sind, von jenem, das von A. Sommerfeld mit Erfolg auf Elektronensprünge angewendet worden ist.

2. Auf Grund der Statistik der Atomsprünge lassen sich Formeln für die Reaktionsgeschwindigkeit

1. elementarer Umsetzungen,
2. elementarer Dissoziationen und Assoziationen,
3. Umsetzungen allgemeiner Art

ableiten, die der Thermodynamik entsprechen.

3. Der orientierungsweise vorgenommene Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitsformeln mit der Erfahrung ist günstig ausgefallen.

Adsorption aus Lösungen beschränkt löslicher Stoffe.

Von **M. Polanyi.**

(Eingegangen am 20. Mai 1920.)

§ 1. Diese Notiz soll einen Nachtrag und eine Berichtigung liefern zur Mitteilung, die der Verf. im Jahre 1916 über Gasadsorption gemacht hat[1]). Es wird in dieser zum Schluß (im vorletzten Absatz) auf die Adsorption aus Lösungen eingegangen und es werden diesbezüglich — ohne nähere Begründung — zwei Formeln mitgeteilt, deren eine, wie sich bei Nachprüfung gezeigt hat, einer nicht unwesentlichen Korrektur bedarf, die wir hiermit anbringen wollen:

Zeichen und Ausdrucksgebrauch der vorangehenden Mitteilung soll hier behalten bleiben, nur für neu eingeführte Zeichen geben wir Definitionen an. Dann läßt sich die Sachlage folgendermaßen darstellen: Ein Stoff G, der in einem Lösungsmittel L nur bis zu bestimmtem Grade löslich ist, verhält sich gegen seine Lösung in jeder Weise analog, wie gegen seinen Dampf. Nun läßt sich das Adsorptionspotential (ε_g) des Stoffes G an der Niveaufläche, die das Volumen $\frac{x}{\delta_0'}$ umschließt — bei tiefen Temperaturen —, berechnen aus der Gleichung (6) (der vorangehenden Mitteilung)

$$\varepsilon_g = RT \ln \frac{\vartheta_T}{p_x}, \tag{6}$$

es war also naheliegend anzunehmen, daß auch die analoge Beziehung (Gleichung 37)

$$\varepsilon_g = RT \ln \frac{C_T}{c_x} \tag{37}$$

gültig sei.

Das ist nun eben *nicht* der Fall, und zwar sieht man sofort, welcher Art die vorzunehmende Korrektur ist: Man denke sich in Fig. 2 A den Stoff G als adsorbierten Stoff den Adsorbens bedeckend; im Gasraume herrscht dann der Druck p_x. Ferner denke man sich nun eine Lösung von G in L, in deren Dampf der Stoff G den Partialdruck p_x hat, und tauche dann den Adsorbens samt dem adsorbierten Stoffe in diese Lösung ein. Es fragt sich nun: Bleibt das Gleichgewicht ungestört oder nicht?

---

[1]) Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 55, 1916. Diese Abhandlung wird nachfolgend als die „vorangehende Mitteilung" angeführt. Über dieses Thema siehe noch L. Berenyi, ZS. f. phys. Chem. **94**, 628, 1920, sowie M. Polanyi, ZS. f. Elektrochem. **26**, Augustheft, 1920.

Man könnte nun meinen, daß eine adsorbierte Schicht, die mit einem Gasdrucke p_x im Gleichgewichte steht, auch mit einer Lösung im Gleichgewichte bleibt, in deren Dampf der adsorbierte Stoff den Druck p_x hat — denn „was auf eine Weise im Gleichgewicht, ist auch auf andere Weise im Gleichgewicht“.

Es ist klar, daß man so zur Formel (37) gelangt, die wir vorhin als unrichtig bezeichnet haben. Wendet man nämlich das Henrysche Gesetz auf das gasförmige G an, so erhält man für die Konzentration der soeben betrachteten Lösung mit dem Partialdrucke p_x

$$C_T \frac{p_x}{\vartheta_T}, \tag{1a}$$

also dieselbe Größe, die sich für c_x ergibt aus der Kombination von (6) und (37).

Eine nähere Betrachtung zeigt auch sofort, daß das angeführte Gleichgewichtsprinzip im vorliegenden Falle nicht anwendbar ist, und zwar aus dem Grunde, weil die Lösung, in die wir den Adsorbens samt adsorbierten Stoff untergetaucht haben, mit diesen in Wechselwirkung tritt und dadurch ihr gegenseitiges Gleichgewicht im allgemeinen verschieben muß: auch der Stoff L wird nämlich vom Adsorbens angezogen, er übt daher auf die adsorbierte Schicht, welche sich zwischen ihm und dem Adsorbens befindet, einen Druck aus.

Man sieht auch gleich die Richtung des Effektes: sie kommt der Wirkung eines äußeren Druckes auf einen kondensierten Stoff gleich, — erhöht also die Flüchtigkeit der adsorbierten Schicht. Der adsorbierte Stoff erscheint somit durch die Anwesenheit des Lösungsmittels L weniger adsorbierbar. Wir haben einen Verdrängungseffekt vor uns, den wir uns entstanden denken können durch die Konkurrenz der Stoffe G und L um die Nähe des Adsorbens.

Es folgt, daß eine solche Lösung des adsorbierten Stoffes in L, deren Berührung das Adsorptionsgleichgewicht von G nun tatsächlich nicht stören soll, eine höhere Konzentration haben muß, als $C_T \frac{p_x}{\vartheta_T}$. Wir erhalten also

$$\frac{C_T}{c_x} < \frac{\vartheta_T}{p_x} \tag{3a}$$

und mithin [nach Gleichung (5) vorangehender Mitteilung]

$$\varepsilon_g > R\,T\,ln \frac{C_T}{c_x}, \tag{4a}$$

Im nächsten Paragraph wollen wir diese Ungleichung durch Anbringung eines negativen Korrektionsgliedes an der linken Seite derselben zu einer Gleichung ergänzen.

§ 2. Wir wiederholen hierzu den in Kapitel 2 (vorangehende Mitteilung) beschriebenen Kreisprozeß, indem wir diesen nur insofern sinngemäß abändern, als wir nun in Fig. 3 (A und B) den ganzen leeren Raum durch eine Lösung von G im Lösungsmittel L ausgefüllt denken, dabei hat die Lösung in A die Konzentration c_x, jene in B die Konzentration C_T. Wir gelangen so zu einem Ergebnis, das dem von Kapitel 2 ganz analog ist. Um dieses anzuschreiben, haben wir nur zu beachten, daß die Arbeit, durch die der Transport des Stoffes G aus B nach der adsorbierten Schicht in A frei wird (laut § 1), hier nicht identisch ist mit ε_g, sondern eine von ε_g verschiedene Größe ist, die wir als Transportarbeit (ε_t) bezeichnen wollen. So erhalten wir:

$$\varepsilon_t = R\,T\,ln\frac{C_T}{c_x} - (E_1 - E_2) \tag{5a}$$

und nach Vernachlässigung von $E_1 - E_2$ [1])

$$\varepsilon_t = R\,T\,ln\frac{C_T}{c_x}, \tag{6a}$$

wobei jene Niveaufläche von ε_t, die der Gleichung (5a) bzw. (6a) entspricht, das Volumen

$$\varphi = \frac{x}{\delta_0'} \tag{7a}$$

umschließt [2]).

Die Transportarbeit ε_t kann nun ausgedrückt werden durch die Adsorptionspotentiale ε_g und ε_l von gelöstem Stoff und Lösungsmittel, und zwar auf folgende Weise: Man beachtet, daß bei der vorhin gedachten Beförderung einer Stoffmenge aus B nach A auf zweierlei Weise Arbeit geleistet wird, und zwar einerseits dadurch, daß der Stoff G ein Stück Weg im Felde der Adsorptionskräfte zurücklegt, andererseits dadurch, daß hierbei auch der Stoff L Verschiebungen in diesem Felde erleidet — da jede Lageänderung des Stoffes G nur durch Verdrängung einer entsprechenden Menge von L möglich ist.

Nun ist offenbar die erste dieser Arbeitsgrößen definitionsgemäß gleich dem Werte von ε_g in jenem Punkte P des Adsorptionsraumes, wo der nach A transportierte Stoff seine Endlage einnimmt.

Andererseits erhält man leicht die zweite Arbeit, indem man bedenkt, daß die Verschiebungen, die das Lösungsmittel L erleidet, schließlich darauf hinausgehen, daß eine gewisse Menge desselben, die sich zu Ausgang im Punkte P befunden hatte, aus diesem sowie aus

[1]) Siehe Kap. 5 vorangehender Mitteilung.

[2]) Entsprechend der Ausdrucksweise der Notiz in der ZS. f. Elektrochem. **26**, Augustheft, 1920, wollen wir φ fortan das Niveauvolumen des zugehörigen Potentials nennen.

dem Adsorptionsraume überhaupt hinausgedrängt wird. Namentlich ist dies jene Menge, die das gleiche Volumen einnimmt, wie ein Mol des Stoffes G: also, in Molen ausgedrückt, die Menge $\frac{V_g}{V_l}$, wenn V_g bzw. V_l die Molekularvolumina der Stoffe G und L sind. Nun ist die Arbeit, die zum Abtransport von $\frac{V_g}{V_l}$ Molen des Stoffes L aus dem Punkte P an eine Stelle außerhalb des Adsorptionsraumes nötig ist, einfach gleich $\varepsilon_l \frac{V_g}{V_l}$. Mithin wird

$$\varepsilon_t = \varepsilon_g - \varepsilon_l \frac{V_g}{V_l} \tag{8a}$$

und nach (6a)

$$\varepsilon_g - \varepsilon_l \frac{V_g}{V_l} = R\,T\ln \frac{C_T}{c_x}, \tag{9a}$$

womit die Ungleichung (4a) zu einer Gleichung ergänzt erscheint.

§ 3. An der Erfahrung kann man diese Gleichung zunächst dadurch prüfen, daß man beachtet, daß die linke Seite derselben bei tiefen Temperaturen merklich temperaturkonstant ist. Man drückt dies aus durch

$$T\ln \frac{C_T}{c_x} = \text{konst. bei } x = \text{konst.}, \tag{38}$$

übereinstimmend mit Gleichung (38) der vorangehenden Mitteilung.

Eine viel weitergehende Prüfung schiene möglich durch Einsetzen der Werte für ε_g und ε_l in (9a), indem man sich diese Größen auf bekannte Art [etwa mit Hilfe von Gleichung (5) vorangehender Mitteilung] berechnet denkt, aus Adsorptionsmessungen von reinem G- und L-Dampf.

Die Aufgabe, die man sich dabei stellt, kann man so präzisieren: Um mit Hilfe der in der vorangehenden Mitteilung angegebenen Methoden die Adsorptionsisothermen des gelösten Stoffes G vorauszuberechnen, muß man die Verteilungsfunktion von ε_t im Adsorptionsraume kennen in der Form:

$$\varepsilon_t = f(\varphi). \tag{10a}$$

Was uns andererseits aus Adsorptionsmessungen an reinem G- und L-Dampfe gegeben ist, sind die Funktionen

$$\varepsilon = f(\varphi_g), \tag{11a}$$

$$\varepsilon_l = f(\varphi_l), \tag{12a}$$

worin φ_g und φ_l die Niveauvolumina der ε_g und ε_l sind. Es gilt also (10a) aus (11a) und (12a) zu berechnen.

Man sieht ohne weiteres, daß dies im allgemeinen nicht möglich sein kann: die Niveauflächen von ε_t setzen sich zusammen aus den Schnittkurven jener Niveauflächen von ε_g und ε_l, welche der Bedingung

$$\varepsilon - \frac{V_g}{V_l}\varepsilon_l = \text{konst.} \tag{13a}$$

genügen. Es ist klar, daß die Reihe der Volumina, die von den Flächen $\varepsilon_g =$ konst. und $\varepsilon_l =$ konst. umschlossen werden, nicht ohne weiteres eindeutig die Volumina bestimmen kann, die von den Flächen $\varepsilon_t =$ konst. umschlossen werden — vielmehr wäre zu dieser Umrechnung im allgemeinen eine genaue Topographie der Niveauflächen von ε_g und ε_l notwendig.

Allerdings wird die Sache sofort einfach, wenn wir etwa annehmen, daß die Niveauflächen von ε_g und ε_l die gleiche Form haben: dann ist jede Niveaufläche von ε_g zugleich eine Niveaufläche von ε_l und auch von ε_t, wobei sich der Wert von ε_t für diese aus der Beziehung (8a) ergibt. Man sieht sofort, daß sich dann die Funktion $\varepsilon_t = f(\varphi)$ ergibt, aus der Superposition der Funktionen $\varepsilon_g = f(\varphi_g)$ und $\frac{V_g}{V_l}\varepsilon_l = \frac{V_g}{V_l}f(\varphi_l)$:

$$f(\varphi) = f(\varphi_g) - \frac{V_g}{V_l}f(\varphi_l). \tag{14a}$$

Hierdurch ist die gestellte Aufgabe der Bestimmung von ε_t aus ε_g und ε_l gelöst — falls die gemachte Annahme der Gleichförmigkeit der Niveauflächen der Adsorptionspotentiale von Lösungsmittel und gelöstem Stoff wirklich zulässig ist.

Daß dies tatsächlich der Fall ist (namentlich für kleine und mittlere Werte von φ), das zeigen demnächst mitzuteilende Überlegungen, die bei Untersuchung der $\varepsilon = f(\varphi)$-Kurven verschiedener Gase vom Verfasser in Gemeinschaft mit Herrn L. Berenyi angestellt worden sind. Wir können demnach die Gleichung (14a) als Näherungsgleichung gelten lassen, wobei hinzuzufügen ist, daß diese bei kleinen adsorbierten Mengen mit großer Genauigkeit gelten, dagegen in der Nähe des Adsorptionsmaximums versagen dürfte.

§ 4. Wir wollen uns schließlich noch mit einem kurzen Blick qualitativ orientieren, inwiefern einige Erwartungen zutreffen, die aus obiger Theorie fließen:

Zunächst Formel (38): Sie ermöglicht die Konstruktion einer jeden Adsorptionsisochore aus einem vorgegebenen Punkte derselben — wobei nur die gewöhnliche Löslichkeitskurve des adsorbierten Stoffes bekannt sein muß. Sie verbindet gleichsam die „Löslichkeits-

kurve" der adsorbierten Schicht mit der gewöhnlichen Löslichkeitskurve des Stoffes.

Sodann Gleichung (14a): im vollen Umfange könnte man sie prüfen, indem man etwa aus einer Adsorptionsisotherme des Joddampfes $\varepsilon_{J_2} = f(\varphi_{J_2})$ und zugleich aus einer Adsorptionsisotherme des Schwefelkohlenstoffs $\varepsilon_{CS_2} = f(\varphi_{CS_2})$ bestimmt, und sodann nach (14a) und (6a) die Adsorptionsisothermen von in Schwefelkohlenstoff gelöstem Jod vorausberechnet.

Würde man nun zu einer zweiten Prüfung statt Schwefelkohlenstoff ein anderes Lösungsmittel wählen mit größerem $\frac{V_g}{V_l}\varepsilon_l$, so müßte man bei gleicher Temperatur einen kleineren Wert von $\frac{C_T}{c_x}$ für gleiche Werte von x erhalten: also bei ähnlichen Werten von C_T schwächere Adsorption des gelösten Jods. Nun ist ein Lösungsmittel mit größerem $\frac{V_g}{V_l}\varepsilon_l$ ein solches, das selbst stärker adsorbiert wird und gilt daher die von H. Freundlich[1]) gefundene Regel: „Stoffe, die in anderen gelöst, stark adsorbiert werden, geben Lösungsmittel ab, in denen nur schwach adsorbiert wird".

Man sieht auch ohne weiteres, daß, insofern die verschiedenen Lösungsmittel sich bezüglich ihrer $\frac{V_g}{V_l}\varepsilon_l$-Kurven nur wenig unterscheiden, man für gleiche adsorbierte Mengen (x) Gleichgewichtskonzentrationen (c_x) zu erwarten hat, die sich verhalten ungefähr wie die Löslichkeiten (C_T). Wirklich wurde von Davis[2]) gefunden, daß die Adsorptionen von Jod in einer Reihe verwandter Lösungsmittel umgekehrt aufeinander folgen, wie die Löslichkeiten des Jods.

Wir sehen also manche Erscheinung die Erwartungen bestätigen, zu denen uns die Theorie geführt hat.

---

1) H. Freundlich, Kapillarchemie, S. 158. Leipzig 1909.
2) O. C. M. Davis, Trans. Chem. Soc. **91**, 1666, 1907.

Berichtigung.

In der Arbeit von A. Rüttenauer, Umladungsweglänge von Wasserstoffatomkanalstrahlen in Wasserstoff und Sauerstoff in Heft 4 des 1. Bandes dieser Zeitschrift sind S. 389 oben und S. 390 oben W und ω überall durch w (Verhältnis der Energie der positiven zu den neutralen Strahlen im Endzustand) zu ersetzen.

Zeitschrift für Physik

Herausgegeben von der

Deutschen Physikalischen Gesellschaft

als Ergänzung zu ihren „Verhandlungen"

2. Band, 2. Heft **1920**

Die quantentheoretische Bedeutung der Geschwindigkeitskonstanten.

Von **Max Trautz.**

(Eingegangen am 22. April 1920.)

Anerkanntermaßen besteht jede Geschwindigkeitskonstante aus zwei verschiedenen Faktoren, einem, der die Zahl der Möglichkeiten für die Reaktion ausdrückt und einem zweiten, der die des Eintreffens der Möglichkeiten angibt. Letzterer mag das Aktivierungsglied heißen oder der Ausbeutefaktor. Ersterer ist die Stoß- oder Schwingungszahl.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich vorwiegend mit dieser Stoßzahl. Ihr erster Abschnitt stellt diese Zahl quantentheoretisch dar. Er bedient sich dabei nur solcher quantentheoretischer Hilfsmittel, deren Gewißheit heute unbestritten ist. Deshalb bringt er auch, sachlich genau genommen, kaum Neues, denn reine Rechnung führt zu den Ergebnissen. Aber ich glaube, daß diese bloße Umformung meiner bisherigen Ausdrücke zu ihrem Verständnis wesentlich beitragen und in ihren letzten Ausblicken doch dem einen oder anderen Neues bieten wird.

Der zweite Abschnitt befaßt sich mit einer Annahme über den Wärmeinhalt der Reaktionsknäuel. Er ging als eine derzeit nur genähert bekannte Größe in das Aktivierungsglied ein und bedingte dadurch, daß statt der thermodynamisch streng zulässigen Formeln, worauf ich seit 1909 ausnahmslos [1]) fuße, zur praktischen Rechnung nur Näherungsausdrücke benutzt werden konnten. Genau, wie man die Gleichgewichtsisochore nur in Näherungsform (ohne Molarwärmen) verwenden konnte, solange man über die Zahlwerte der Molarwärmen nicht befriedigend Bescheid wußte. Es wird nun eine allgemein anwendbare Annahme über den Wärmeinhalt der Reaktionsknäuel eingeführt, die mit dem vorliegenden Beobachtungsmaterial zurzeit innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt; ferner die aus der Gas-

[1]) Herr Polanyi übersieht das. Vgl. ZS. f. Elektrochem. **26**, 54, 1920.

*



theorie stammende $\sqrt{T}$ bereits umfaßt und damit ihre besondere, die theoretische Einheitlichkeit durchbrechende Einführung in Wegfall bringt. So erscheinen dann die Geschwindigkeitskonstanten wieder ganz in thermodynamischem Gewand, aus dem ich sie ursprünglich auch entwickelt habe. Zugleich ergibt sich eine außerordentlich einfache Deutung für das Plancksche Wirkungsquantum.

I. Quantentheoretische Bedeutung der Stoßkonstante. Wir betrachten zunächst nur eine Reaktion zwischen zwei freien Atomen bei solchen Bedingungen der Temperatur usf., daß die klassische Gastheorie streng gilt. Dann ist die Zahl der Reaktionsmöglichkeiten durch die Zweierstoßzahl gegeben, deren temperaturunabhängigen Faktor wir gastheoretisch erhalten zu:

$$2\sqrt{2R\pi}\,.\,A\,.\,s^2\,.\sqrt{\frac{M_1+M_2}{M_1 M_2}}\,. \qquad (1)$$

Darin ist A die Loschmidtsche Zahl $6{,}15\,.\,10^{23}$, während s den mittleren Durchmesser der Molekeln vom Molargewicht M_1 und M_2 bedeutet.

Die Thermodynamik läßt für dieselbe Größe die Form zu

$$\varkappa\,.\,e^{-i_1-i_2}, \qquad (2)$$

worin die i die Nernstschen Konstanten sind. Dabei soll alles in Konzentrationen (nicht Drucken) gemessen werden und in cm-g-sec.

Die Quantentheorie endlich liefert für die chemische Konstante jedes einatomigen Gases (h ist das Wirkungsquantum $= 6{,}415\,.\,10^{-27}$ erg.sec):

$$i = ln\,\frac{(2\pi M k)^{3/2}}{A^{5/2}\,h^3}\,. \qquad (3)$$

In diesen Gleichungen ist nur die Stoßkonstante $\varkappa$ unbekannt. Nach dem Massenwirkungsgesetz muß sie die Dimension einer Konzentration, dividiert durch eine Zeit, haben [1]). Und der Thermodynamik zufolge muß sie für inverse Reaktionen identisch sein. Wir berechnen sie aus den Gleichungen (1) bis (3), indem wir bedenken, daß

$$k = \frac{R}{A} = 1.34\,.\,10^{-16}\ \text{erg grad}, \qquad (4)$$

zu folgendem Wert:

$$\varkappa = \frac{2^{9/2}\,\pi^{7/2}\,k^{7/2}\,M''^{1/2}\,M_1\,M_2\,.\,s^2}{A^{7/2}\,h^6}\,. \qquad (5)$$

---

[1]) Abgesehen von der Dimension hinsichtlich Temperatur; s. w. u.

Diese Gleichung vergleichen wir mit der quantentheoretischen für die chemische Konstante einer zweiatomigen Molekel vom Molargewicht $M' = M_1 + M_2$ („Rotation", keine Oszillation):

$$i_{1,2} = ln \frac{2^{9/2} \pi^{7/2} k^{5/2} M'^{1/2} M_1 M_2 S^2}{A^{7/2} h^5}. \tag{6}$$

Machen wir die genähert zulässige Annahme, daß die S und s in den Gleichungen (5) und (6) identisch seien, d. h. daß der für den Zusammenstoß maßgebende Durchmesser derselbe sei, wie der für das Trägheitsmoment der starren Molekel bestimmende, so läßt sich s und S ausscheiden und man hat:

$$\varkappa = \frac{k}{h} \cdot e^{i_{1,2}}. \tag{7}$$

Die außerordentliche Einfachheit spricht für die Richtigkeit der einzigen, soeben erwähnten Annahme, die in der Ableitung dieser Gleichung steckt.

Die Geschwindigkeitskonstante jeder Reaktion zweiter Ordnung ist demnach, soweit temperaturunabhängig, für freie Atome gleich:

$$k_{II} = \frac{k}{h} \cdot e^{-i_1 - i_2 + i_{1,2}} \cdot \left(\frac{s}{S}\right)^2. \tag{8}$$

Diese Folgerung ist vollkommen streng. Da es nun äußerst unwahrscheinlich ist, angesichts der für ein- und mehratomige Gase hier gleichen Rolle der Integrationskonstante chemischer Gleichgewichte, daß das Gesetz der Integrationskonstante der Geschwindigkeiten von der Atomzahl abhinge, so darf man wohl Gleichung (8) als ganz allgemein gültig ansehen. Das führt nun zu einem Ergebnis von außerordentlicher Einfachheit für die Zerfallsreaktionen.

Für sie ist zufolge dem Nernstschen Theorem:

$$k_I = \varkappa . e^{-i_{1,2}}. \tag{9}$$

Laut Thermodynamik aber muß die kinetische Stoßkonstante k für inverse Reaktionen identisch sein. Man hat also allgemein den konstanten Faktor für jede chemische Reaktion erster Ordnung[1]) (für $s = S$):

$$k_I = \frac{k}{h} = \frac{1}{\beta} = 2 . 10^{10} \sec^{-1} \text{grad}^{-1}. \tag{10}$$

Damit tritt die Bedeutung der Planckschen Konstanten h ins hellste Licht. $1/\beta$ gibt unmittelbar das Maximum der Zunahme der in der Sekunde möglichen innermolekularen Krisenzahl (Schwingungszahl) pro Temperaturgrad für jedes beliebige

[1]) Vgl. K. F. Herzfeld, Ann. d. Phys. (4) **59**, 647, 1919.

stoffliche Gebilde an und Gleichung (10) fordert, daß dies Maximum für alle Molekeln dasselbe sei. M. a. W. ist die Krisenzahl bei hoher Temperatur letzterer proportional und unabhängig vom Stoff.

Mit dieser Auffassung der Konstante als des Maximums haben wir freilich bereits eine Annahme über die Temperaturfunktion beigezogen, die wir erst weiter unten begründen, wenn sie auch kaum der Begründung noch bedarf.

Die Gleichung (8), die Einführung einer auf (mindestens im Stoß) vereinigte Atome bezüglichen Größe $e^{i_{1,2}}$ in die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion, die den Stoff 1,2 erst bilden soll, könnte als Verstoß gegen die Nichtexistenz der prädisponierenden Verwandtschaft, d. h. gegen die Kausalität aufgefaßt werden. Das ist jedoch nicht notwendig. Vielmehr wird man dies $e^{i_{1,2}}$ als die chemische Konstante des Reaktionsknäuels auffassen müssen, der ja nichts anderes ist als die im alleräußersten Zustand ihrer Dehnung befindliche Molekel 1,2. Wäre sie ein wenig weiter gedehnt, so wäre sie als zerfallen, d. h. als nicht mehr existierend anzusehen.

Weiter aber verschwindet mit der Einführung von $e^{i_{1,2}}$ jener eigentümliche Widerspruch, auf den ich seit langem schon hinwies, daß nämlich der quantentheoretische Ausdruck (2) sich, weil nur von den Ausgangsstoffen abhängend, multiplikativ aus zwei Konstanten reiner Stoffe aufbaue (neben der den inversen Reaktionen gemeinsamen Konstante $\varkappa$), während die gastheoretische Formel (1) in s und den M Größen verknüpft enthält, die sich nicht in zwei Faktoren scheiden lassen, deren jeder nur von einem reinen Stoff abhängt. Daß jetzt der Widerspruch verschwunden ist, versteht sich von selbst, weil wir uns der beiden Formeln als der Ausgangspunkte bedient haben. Dabei hat sich eben ergeben, daß die Auffassung, es stecke in $\varkappa$ keine nicht multiplikativ in Konstanten reiner Stoffe zerlegbare Größe mehr, nicht zutrifft, und trotzdem nicht im Widerspruch zu der Nichtexistenz prädisponierender Verwandtschaft steht.

Zugleich weist unser Ergebnis auf die bisher schon stets berücksichtigte Unentbehrlichkeit auch des Wärmeinhalts des Reaktionsknäuels in der Temperaturfunktion hin, wo schon die chemische Konstante des Knäuels in die Integrationskonstante einging.

Endlich weist es alle jene Formulierungen der Geschwindigkeitskonstante ab, die, wie z. B. die Polanyische[1]), die Gleichgewichts-

---

[1]) l. c. Sie stellt die Reaktionen $H_2 + J_2 = 2\,HJ$ nicht und die HBr-Bildung (Anfangsstadium) nicht besser dar, als die bisherige Theorie. Die HBr-Reaktion hat wohl Herr J. A. Christiansen (Danske Vid. Selsk. Math. fys. Medd. **1**, 14, 1919) im Einklang mit letzterer Theorie am besten gedeutet.

konstante neben konstanten Summanden (dort eins) noch im Nenner enthalten.

Damit haben sich, wie zu erwarten, auch alle jene Formeln als ungenau herausgestellt, die molekulartheoretisch für Molekelzerfälle aufgestellt und als Näherungen benutzt wurden (Krüger, Trautz). Das merkwürdigste aber von unseren Ergebnissen bleibt, daß die „innermolekularen Schwingungen", die Reaktionskrisen bedingen, vom absoluten Durchmesser der Molekel ganz unabhängig sind. Außer durch die Temperaturfunktion sind sie allein durch k/h gegeben.

II. Der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Quantentheorie hat zusammen mit dem gastheoretischen Ergebnis Gleichung (1) uns dazu geführt, in der Geschwindigkeitskonstante einer binären Atomaddition den Faktor $e^{-i_1-i_2+i_{1,2}}$ aufzufinden. $i_{1,2}$ wurde nun als die chemische Konstante des Reaktionsknäuels gedeutet. Sofern man überhaupt zugibt, daß zwischen Anfangs- und Endzustand eines molekularen chemischen Reaktionsereignisses immer irgendwann ein Zwischenzustand erreicht sein müsse, worin die auf Erhaltung und die auf Umwandlung zielenden Kräfte eben gerade einander gleich sind (im Augenblick vorher wiegen die ersteren, im Augenblick nachher die letzteren über), so muß man auch zugeben, daß die Erreichung dieses Zwischenzustandes (Aktivierungszustands oder Indifferenzzustands) mit einem Energieaufwand (positiv oder negativ) verbunden ist, gemäß dem ersten Hauptsatz. Da der Zwischenzustand in keiner Weise ein solcher des Gleichgewichts ist, so hat er nichts mit dem zweiten Hauptsatz zu tun. Wohl aber kann der Wärmeinhalt im Zwischenzustand vollkommen definiert sein, weil stets eine sehr große Anzahl von Knäueln betrachtet wird.

Würde der Zwischenzustand unter Energieentwickelung erreicht oder auch nur ohne Energieaufwand, so müßte jeder Zusammenstoß von Erfolg begleitet sein. Da die Erfahrung dem zuwiderläuft, so folgt allgemein, daß die Aktivierungswärme negativ ist und der erste Hauptsatz liefert dann ihren Wert zu:

$$-q = -q_0 + \int_0^T C_i \, dT - \int_0^T C_a \, dT. \tag{11}$$

In dieser Gleichung ist q_0 die Aktivierungswärme bei $T = 0$, C_i die Molarwärme der Ausgangsstoffe im inaktiven Ausgangszustand, C_a dieselbe Größe für den aktiven Zwischenzustand. In der Gleichung sind zunächst q, q_0 und C_a unbekannt. Nimmt man mit Boltzmann empfindliche Bezirke an den stoßenden Molekeln an, so ist doch

durchaus nicht nötig, daß diese Bezirke in ihrer Größe temperaturunabhängig seien. Insoweit, als sie es nicht sind, gehen sie selbsttätig in die thermodynamisch geforderte Temperaturfunktion

$$f(T) \cdot e^{+\int_0^T q\,dT/RT^2} \tag{12}$$

ein. Darin ist $f(T)$ eine[1]) dimensionslose Temperaturfunktion, identisch für je zwei inverse Reaktionen, und zunächst unbekannt. q ist die Aktivierungswärme, der die Thermodynamik die Bedingung auferlegt:

$$q' - q = Q, \tag{13}$$

d. h. die Differenz der Aktivierungswärmen der inversen Reaktionen ist die Wärmetönung. Unsere Aufgabe muß es sein, die beiden unbekannten Größen C_a und $f(T)$ zu bestimmen. Es gelingt, C_a so zu bestimmen, entsprechend der Dimension von (10), daß $f(T)$ allgemein gleich T wird. Um dieses Ergebnis abzuleiten, vergleichen wir wiederum die Gastheorie für Addition zweier freier Atome mit unseren jetzigen Forderungen. Es muß danach gelten:

$$\sqrt{T} = f(T) \cdot e^{-q_0/RT - \int_0^T dT/RT^2 \int_0^T (C_i - C_a)\,dT}. \tag{14}$$

Die linke Seite stammt aus der Gastheorie und rührt von der Proportionalität der Stoßzahl zur Fluggeschwindigkeit und mithin zu $\sqrt{T}$. Die rechte Seite ist rein formale Forderung der Thermodynamik, also ganz streng. Ferner bringt q_0 eine Kraft zum Ausdruck, die die Atome voneinander abstößt. Zwischen freien reaktionsfähigen Atomen ist ein derartiges Hemmnis unwahrscheinlich. Was aber wichtiger ist, das Glied mit q_0 verschwindet streng für sehr hohe Temperaturen und kommt also bei Deutung von $\sqrt{T}$ nicht in Betracht. Denn das gastheoretische Ergebnis kann nur für ausreichend hohe Temperaturen Geltung beanspruchen. Es bleibt also nur noch:

$$\sqrt{T} = T \cdot e^{-\int_0^T dT/RT^2 \int_0^T (C_i - C_a)\,dT}. \tag{15}$$

Für sehr hohe Temperaturen wird C_i für zwei freie Atome gleich $3R$ und mithin ergibt Auflösung der dann verbleibenden Gleichung für

$$C_a = 5/2\,R;\; f(T) = T. \tag{16}$$

Das Ergebnis leuchtet ungemein ein, sobald man C_a wirklich als Molarwärme des Reaktionsknäuels deutet. Sie ist für eine zweiatomige starre Molekel entsprechend der in (6) enthaltenen Voraussetzung gleich $5/2\,R$, also gerade gleich dem durch Gleichung (16)

[1]) Abgesehen von der Temperatur-Dimension.

gegebenen Betrag. Wir setzten bisher und w. u. konstante Molarwärmen voraus.

Es kann andernfalls noch die Frage sein, ob man als Molarwärme des Reaktionsknäuels konstant den obersten Grenzwert der Molarwärme der mehratomigen Molekel verstehen will, die doch gewissermaßen der Knäuel ausmacht. Oder ob man unmittelbar den Wärmeinhalt bei der Versuchstemperatur wählen soll, der dem Additionsprodukt wirklich jeweils zukommt (unabhängig von seinem „status nascendi"). Zahlenmaterial und Molekulartheorie sprechen für erstere Wahl. Damit ist die Molarwärme des Reaktionsknäuels als eine meßbare Größe definiert.

Richtigkeit der quantentheoretischen i-Werte zwingt aus Dimensionsgründen der Temperatur mit „thermischen Isomeren" zu rechnen, falls man die Abhängigkeit der Molarwärmen von ihr berücksichtigt. Darüber später a. a. O. (S. Heidelb. Akad. Ber. 1917, A, Abh. 3., vgl. besonders Gl. 29 und 30 ebenda mit Gl. 10 hier).

Es sind also jetzt in die Geschwindigkeitskonstante der Additionsreaktionen in ganz gleicher Weise sowohl die chemische Konstante, als auch die Molarwärme des Reaktionsknäuels, beide meßbare und angebbare Größen, eingeführt worden.

Es ist höchst unwahrscheinlich, daß für Reaktionen mehratomiger Molekeln die Formeln eine andere Gestalt annehmen werden, d. h. daß hier alsdann $f(T)$ nicht gleich T oder C_a nicht gleich der Molarwärme des Additionsprodukts wäre.

Endlich hat sich empirisch herausgestellt, daß die theoretische Vermutung, es möchte

$$q_0 = A h \nu \tag{17}$$

sein, wo ν die Mindestschwingungszahl von Strahlung, die noch aktivierend wirkt, in einer Reihe von Fällen zutrifft und daß man mithin q_0 aus ν, der Schwingungszahl der roten Spektralgrenze der der betreffenden Reaktion angehörigen Absorption berechnen kann.

Reaktionen höherer als zweiter Ordnung haben sich gemäß dem von mir aufgestellten Stoßdauersatz als Übereinanderlagerungen erwiesen und sind daher alle mittels der Formeln für binäre Additionen und Zerfälle zu beherrschen. Neue und ausgezeichnete Belege dafür hat Herr Schlüter auf meinen Anlaß gewonnen. Doppelte Umsetzungen unterliegen denselben Formeln. Zu $\frac{kT}{h}$ tritt bei Reaktionen I. Ordnung (Zerfälle nicht in Atome) noch $e^{\int \frac{q' dT}{RT^2}}$ und allenfalls noch $(s/S)^2$.

Es ist kaum zweifelhaft, daß Isomerisationen denselben Gesetzen unterliegen. Ein experimenteller Beleg dafür steht noch vollkommen aus, daß die Molarwärmen (nicht „thermisch“) isomerer Gase sich überhaupt unterscheiden. Deshalb bleibt hier unsicher, welche Molarwärme man für die des Reaktionsknäuels einzusetzen hat, solange man die Möglichkeit hat, die Molarwärme echter Isomeren (nicht Polymeren und nicht „thermischer“ Isomeren) als nicht streng identisch anzusehen bei idealen Gasen. Groß können die Unterschiede keinesfalls sein, so daß auch der praktische Nachteil, die Wärmeinhalte der Knäuel hier noch nicht rechnerisch einsetzen zu können, gänzlich belanglos ist. Ich habe jedoch bereits die Schnelligkeit der Trimethylen-Isomerisation zu Propylen durch Herrn Winkler einer Untersuchung unterziehen lassen und seit langem schon eine ungemein genaue Meßmethode für C_v ausgearbeitet, die zur Lösung dieser wenigen noch verbliebenen Fragen beitragen soll und worüber Herr Grosskinsky in Bälde berichten wird.

Endlich ist noch der praktischen Verwendung der quantentheoretischen Formeln und meiner früheren Ausdrücke zu gedenken.

Da das Mehrkörperproblem noch nicht gelöst ist, so ist die Berechnung der chemischen Konstanten von mehr als zweiatomigen Gasen in derselben Strenge, wie sie Herrn Stern für ein- und zweiatomige gelungen [1]) ist, in nächster Zeit nicht zu erwarten. Man kann sich also empirisch aus Gleichgewichtsmessungen berechneter chemischer Konstanten bedienen. Freilich werden sie selten zuverlässigere Ergebnisse liefern, als meine bisher benutzten Formeln, denen noch einige Worte gewidmet seien.

Die Messung der Reaktion erster Ordnung ist noch nicht mit ausreichender Genauigkeit möglich gewesen, um sich in diesem Zusammenhang theoretisch verwerten zu lassen. Es ist daher die Temperaturfunktion hier ebensogut mit T^2, wie mit T (und zu beiden $e^{\int \frac{q' d T}{R T^2}}$) wiederzugeben.

Die Reaktionen zweiter Ordnung nicht einatomiger Gase lassen sich, streng genommen, überhaupt nicht mit der bisher benutzten einfachen gastheoretischen Formel berechnen, weil man kaum annehmen darf, daß die mehratomigen Molekeln die bei ihrem Ansatz übernommenen Voraussetzungen befriedigen. Jedoch zeigt zahlenmäßiger Vergleich mit $s = 2 \cdot 10^{-8}$ cm für $H_2 + J_2$ eine Übereinstimmung auf etwa 1/2 Zehnerpotenz, also bei weitem ausreichend. Ihre An-

[1]) Und entsprechend Herrn Nernsts Änderung des Planckschen Gesetzes ein wenig geändert werden wird.



wendung auf Reaktionen zwischen zwei- und vieratomigen Molekeln ($NOCl_2 + NO$) ist daher noch ganz unbedenklich, wiewohl sie dabei naturgemäß schon größere Ungenauigkeit bedingen wird. Die geringe Änderung in der Wahl der Temperaturfunktion, die durch unsere Wahl von C_a verursacht wird, führt, anders gesprochen, zu einer Ersetzung der bisherigen $\sqrt{T}$ durch eine davon etwas abweichende T-Potenz und damit zu einem nur wenig veränderten q_0. Dabei wird die Übereinstimmung mit der Erfahrung sogar zum Teil noch ein wenig besser, als sie bisher ohnehin schon war. Praktisch also ändert sich nichts irgend Wesentliches.

Der bisherige molekulartheoretische Ansatz für Reaktionen erster Ordnung (Zerfälle) führt zahlenmäßig auf ein k_I das von dem quantentheoretischen sich um etwa zwei Zehnerpotenzen unterscheidet. Doch liegt das angesichts der Ungenauigkeit der Messung, die durch den sehr schnellen Zerfall des Phosphins, seine Exothermie und die sehr hohe Arbeitstemperatur bedingt war, innerhalb der Fehlergrenzen.

Die bisher für Reaktionen verschiedener Ordnung benutzten T-Potenzen (2, 1/2, — 1) sind Näherungsausdrücke, die die Differenz $C_i - C_a$ berücksichtigten.

$$k_I = \frac{kT}{h} \cdot e^{-h\nu : kT}$$

gilt auch für radioaktive Vorgänge, wenn das Innere des Atomkernes thermisch isoliert und rund $10^7 - 10^9$ Grad heiß, q_0' entsprechend durchdringender Strahlung mit *rd.* $A.h.10^{18}$ bis $A.h.10^{20}$ anzunehmen ist.

Zusammenfassung. 1. Durch Vergleichung gastheoretischer und quantentheoretischer Ausdrücke im Gültigkeitsgebiet beider ergibt sich der temperaturunabhängige Faktor in der Geschwindigkeitskonstante

$$\text{erster Ordnung (Zerfälle)}\ k_I = \frac{k}{h},$$

$$\text{zweiter Ordnung} \ldots\ k_{II} = \frac{k}{h} \cdot e^{-i_1 - i_2 + i_{1,2}}.$$

Darin sind k und h die aus der Strahlungstheorie bekannten Konstanten, die i die Nernstschen Konstanten für die getrennten Molekeln (i_1 und i_2) und für ihren Knäuel (Additionsprodukt) $i_{1,2}$.

Anschauliche Bedeutung des Planckschen Wirkungsquantums h tritt hervor. Die i-Werte sind auch empirisch gewinnbar.

2. Die Temperaturfunktion ist dementsprechend allgemein

$$T \cdot e^{-q_0/RT - \int_0^T dT/RT^2 \int_0^T (C_i - C_a)\, dT}.$$

Darin ist q_0 die Aktivierungswärme bei $T = 0$, C_a die Molarwärme des Knäuels (der aktivierten Molekeln), C_i die Summe der Molarwärmen der inaktiven Ausgangsstoffe. Eine andere Temperaturfunktion wird nicht angenommen. q_0 kann aus der roten Spektralgrenze der Absorption der betreffenden Reaktion berechnet werden nach

$$q_0 = A h \nu;$$

worin A die Loschmidtsche Zahl und ν die betreffende Schwingungszahl ist.

3. Die Übereinstimmung zwischen der Erfahrung und diesen Formeln ist ebensogut und zum Teil noch etwas besser, als die zwischen der Erfahrung und den bisher statt obiger Ausdrücke benutzten, zum Teil molekulartheoretischen Näherungsformeln, die übrigens seit jeher auf thermodynamisch strengen fußten.

4. Damit sind auch die Ausdrücke für die Reaktionsgeschwindigkeit, wie früher schon die für Gleichgewichte, vollkommen in thermodynamisch-quantentheoretische Form gebracht und zugleich vollkommen im Einklang mit dem bisherigen Beobachtungsmaterial.

Heidelberg, den 28. Mai 1920.

Physikalisch-Chemische Abteilung d. Chem. Univ.-Labor.



Über die Molekularkräfte flüssiger Kristalle und ihre Beziehungen zu bekannten Kräften.

Von **O. Lehmann.**

Mit 27 Abbildungen. (Eingegangen am 23. April 1920.)

Die Untersuchungen über Röntgenstrahleninterferenzen bei Kristallen haben zu der „Atomgruppierungstheorie“ [1]) geführt, gemäß welcher die festen Kristalle als große Moleküle zu betrachten wären, d. h. als Aggregate von Atomen, welche durch chemische Affinitäten verbunden sind, so daß in der Kristallstruktur zugleich die chemische Struktur zum Ausdruck kommt. Diese Theorie müßte, falls sie zutreffend wäre, von außerordentlichem Nutzen für die chemische Kristallographie sein, die ihren hervorragendsten Bearbeiter in P. v. Groth gefunden hat. So ist begreiflich, daß dieser sich wenig befreunden kann mit meiner Lehre von der Existenz „flüssiger Kristalle“ [2]), deren Struktur eine wesentlich kompliziertere als die fester Kristalle ist, namentlich aber häufig eine fächerartige, wie sie unmöglich aus chemischen Valenzen abgeleitet werden kann.

In einem Vortrag in der Münchener Chemischen Gesellschaft sprach sich Groth bezüglich der „sogenannten“ flüssigen Kristalle in folgender Weise aus [3]): „Diese müssen, wenn sie als Tropfen erscheinen, infolge der Oberflächenspannung eine bestimmte Stellung der Moleküle, also eine radiale annehmen, während sie durch die Adhäsion an eine ebene Fläche zu paralleler Stellung, senkrecht zu jener, gezwungen werden. Wie aber die Richtkräfte den Parallelismus einer einzigen Richtung bestimmen, so können sie auch den mehrerer Richtungen, also auch einen vollständigen Parallelismus der Moleküle bedingen, und dann muß eine Gitterstruktur entstehen, wie bei den Kristallen, also als Folge davon eine Polyederform mit denselben Gesetzmäßigkeiten, nur mit dem Unterschied, daß diese Struktur eine viel geringere Stabilität besitzt, z. B. schon die Kapillarkräfte erfolgreich dagegen ankämpfen und durch die Oberflächenspannung den Pseudokristall in einen kugelförmigen Tropfen umwandeln oder, wie

---

[1]) W. H. u. W. L. Bragg, ZS. anorg. Chem. **90**, 153, 1913; P. v. Groth, ZS. f. Kristallogr. **54**, 65, 1914; F. Rinne, Centralbl. f. Min. 1919, S. 161.

[2]) O. Lehmann, Flüssige Kristalle 1904; Die neue Welt der flüssigen Kristalle 1911; Die Lehre von den flüssigen Kristallen 1918.

[3]) P. v. Groth, Die Naturwissenschaften **7**, 651, 1919.

bei den sogenannten Kristalloiden, Flüssigkeitsmoleküle eindringen und sie zum Aufquellen bringen können. Damit wäre wohl die einfachste Erklärung des Verhaltens von Nägelis Kristalloiden und Lehmanns flüssigen Kristallen gegeben. In diesem Falle würde es sich also um Dinge handeln, welche von eigentlichen Kristallen prinzipiell verschieden sind und für welche daher der Name »flüssige Kristalle« und ebenso auch der »kristallinische Flüssigkeiten« ungeeignet ist. Dieselben werden vielfach richtiger, wie es schon von vielen Physikern geschieht, als anisotrope Flüssigkeiten bezeichnet. Die von Vorländer beobachteten polyedrischen Gebilde [1]) könnte man auch »kristalloide Flüssigkeiten« nennen [2])."

Diese Äußerung zeigt, daß meine bisherigen Mitteilungen über die molekularen Kräfte flüssiger Kristalle und deren Beziehungen zu bekannten mißverstanden worden sind, und da auch der (leider vor kurzem verstorbene) Meister der Kristallphysik, W. Voigt [3]), obschon er zugibt, daß meine Ansichten mit seinen Ergebnissen im Grunde recht wohl vereinbar seien, die Bezeichnung „flüssige Kristalle" beanstandet und einen prinzipiellen Unterschied zwischen Kristallen und kristallinischen Flüssigkeiten konstruiert, indem er erstere ebenso wie Groth als große Moleküle betrachtet, letztere aber als Aggregate von Molekülen, so dürfte zweckmäßig sein, das, was sich über die Beziehungen der Molekularkräfte flüssiger Kristalle zu anderen Kräften sagen läßt, etwas ausführlicher, als bisher geschehen, darzulegen.

Groth nimmt an, die Orientierung der Moleküle flüssiger Kristalle sei durch die Oberflächenspannung bedingt und müsse bei kugeligen Tropfen deshalb eine radiale sein. Tatsächlich ist sie aber, sofern die Tropfen nicht an der Luft, sondern an eine Flüssigkeit angrenzen, viel verwickelter; die Molekülachsen stehen an verschiedenen Stellen sehr verschieden zur Kugeloberfläche [4]) und an ebenen Flächen ist die Orientierung eine ganz entsprechende (l. c.), wenn diese Flächen nicht an Luft grenzen oder durch die Adsorptionskraft eines angrenzenden festen Körpers beeinflußt sind.

---

[1]) Ich habe solche nie beobachten können, obschon mir Vorländers Präparate zur Verfügung standen; wahrscheinlich sind es feste Kristalle, die mit flüssigen verwechselt wurden.

[2]) Die Stelle ist keineswegs die einzige in dem genannten Vortrag, die zu beanstanden wäre; die übrigen sollen aber unberücksichtigt bleiben, um diese Mitteilung nicht zu lang zu machen.

[3]) W. Voigt, Physik. ZS. **17**, 77, 1916; **19**, 237, 1918; vgl. dazu O. Lehmann, ebenda **17**, 241, Anmerkung 1.

[4]) O. Lehmann, Physik. ZS. **19**, 88, Fig. 52, 1918; Ann. d. Phys. (4) **58**, 644, Fig. 28, 1919.

Ist ein solcher angrenzender Körper vorhanden und ist er amorph, so tritt allerdings „Anschmiegung“ ein, d. h. die Molekülblättchen richten sich parallel, die optischen Achsen werden senkrecht dazu [1]).

Beobachtungen darüber, daß man durch drei senkrecht zueinander stehende ebene Wände Parallelrichtung aller Molekülachsen bewirken könne, liegen nicht vor (es würde in solchem Fall jede Wand die Anschmiegung an der anderen stören); aber selbst wenn sie zustande käme, wäre diese Anordnung noch keineswegs eine Raumgitterstruktur, denn zu letzterer gehört, daß nicht nur die Molekülachsen parallel sind, sondern auch die Schwerpunkte sich in den Ecken eines Raumgitters befinden. Polyederform kann also nicht zustande kommen, auch deshalb nicht, weil die flüssig-kristallinische Masse von festen Wänden begrenzt ist, welche die Form bestimmen. Würden aber auch freie ebene Oberflächen durch die Oberflächenspannung eine derartige Raumgitterstruktur erzeugen können, so ließe sich wieder nicht verstehen, weshalb die Oberflächenspannung erfolgreich gegen die von ihr selbst erzeugte Struktur ankämpfen und den Polyeder in eine vollkommene Kugel verwandeln soll.

Zweifellos besitzen in Lösung schwebende Kristalltropfen eine Oberflächenspannung, aber diese vermag an der Orientierung der Moleküle gar nichts zu ändern und ist von dieser ganz unabhängig, wie die Kugelform und die innere Ruhe der Kristalltropfen beweist.

Ein freischwebender Tropfen einer gewöhnlichen Flüssigkeit muß notwendig im Gleichgewicht Kugelform annehmen; denn wäre etwa eine Stelle stärker gewölbt, also nach außen ausgebaucht, so würde dort ein stärkerer nach innen gerichteter Oberflächenspannungsdruck auftreten, welcher mit dem sich gleichmäßig fortpflanzenden geringeren Oberflächenspannungsdruck der übrigen Stellen der Oberfläche nicht im Gleichgewicht sein kann, so daß die Flüssigkeit strömen muß, bis die Ausbeulung der Oberfläche verschwunden, also der Kapillardruck überall derselbe geworden ist. Eine Einbuchtung der Oberfläche würde ebenso durch den dort auftretenden nach außen gerichteten Oberflächenspannungsdruck zum Verschwinden gebracht. In gleicher Weise verschwindet die beim Zusammenfließen zweier Tropfen zunächst vorhandene Einschnürung infolge des dort auftretenden nach außen wirkenden Oberflächenspannungsdruckes, welcher so lange Strömung hervorruft, bis die beiden Tropfen zu einer vollkommenen Kugel zusammengeflossen sind.

---

[1]) O. Lehmann, Die Lehre von den flüssigen Kristallen 1918, S. 367, 528.

Bei einem in seinem Dampf schwebenden Tropfen würde die Ausbauchung auch deshalb verschwinden, weil an ihr die Dampftension nach dem bekannten Satze von W. Thomson[1]) größer sein muß als an den weniger stark gekrümmten Stellen der Oberfläche, so daß eine beständige Destillation von derselben zu letzteren stattfände, bis sie verschwunden ist. Gleiches gilt für einen in gesättigter Lösung schwebenden Tropfen, da für diesen die Lösungstension an der stärker gekrümmten Stelle größer ist, diese somit sich beständig lösen müßte und durch Diffusion der so entstehenden (bezüglich der weniger gekrümmten Stellen übersättigten) Lösung beständiges Wachstum der letzteren hervorgerufen würde, bis die Kugelform eine vollkommene geworden ist[2]).

Die Kugelform eines Kristalltropfens beruht ebenso auf Gleichheit der Oberflächenspannung an allen Stellen (trotz der Verschiedenheit der Struktur). Würde man nämlich an einer Stelle eines kugeligen Wassertropfens (etwa durch Zuleiten von Alkohol- oder Ätherdampf oder durch Auflösen von Seife) die Oberflächenspannung vermindern, so entstände dort eine Formänderung, nämlich eine Hervorwölbung der Oberfläche[3]), die zunimmt, bis der hierdurch gesteigerte Oberflächenspannungsdruck trotz der Verminderung der Oberflächenspannung wieder denselben Wert hat wie der Kapillardruck an den anderen Stellen des Tropfens; gleichzeitig würde sich die reine Wasseroberfläche zusammenziehen, die verunreinigte ausbreiten; es entstände eine Wirbelbewegung im Tropfen, die so lange andauert, bis sich die verunreinigende Substanz überall gleichmäßig verteilt hat, die Oberflächenspannungsdifferenzen verschwunden sind und somit die Form des Tropfens wieder eine genaue Kugel geworden ist.

---

[1]) Siehe die Literatur in Chwolson, Lehrbuch der Physik 1905, **3**, 782 u. 785. Die von mir früher auf Grund des Verhaltens flüssiger Kristalle geltend gemachten Bedenken, Physik. ZS. **7**, 392, 1906, können nach den späteren Erfahrungen nicht aufrechterhalten werden.

[2]) Im Falle der Dampftension kann man sich bekanntlich leicht von der Richtigkeit überzeugen, indem man sich in einem Trichter so viel Flüssigkeit vorhanden denkt, als gerade durch die Oberflächenspannung des aus der Spitze hervorquellenden Tropfens getragen wird. An der Oberfläche des letzteren halten sich zwei Kräfte das Gleichgewicht, nämlich die Dampftension an der Wölbung und der äußere Dampfdruck. Letzterer ist gleich der Dampftension an der ebenen Oberfläche der Flüssigkeit im Trichter, vermehrt um den Druck der Dampfsäule, gerechnet von der gewölbten Oberfläche des Tropfens bis zur genannten ebenen Oberfläche. Um den Betrag dieses Druckes muß also die Dampftension an der gewölbten Oberfläche größer sein als die an der ebenen, da sonst ein Perpetuum mobile infolge fortgesetzter Destillation zur ersteren Oberfläche entstände, welche entsprechende beständige Strömung der Flüssigkeit im Trichter zur Folge hätte.

[3]) O. Lehmann, Wied. Ann. **43**, 516, 1891.

Wäre die Oberflächenspannung an verschiedenen Stellen der Oberfläche eines freischwebenden tropfbar-flüssigen Kristalls verschieden, so müßte ganz dasselbe eintreten, nämlich eine kapillare Ausbreitungsbewegung (verbunden mit Wirbelbewegung im Innern des Kristalls infolge der Reibung), die aber kein Ende nehmen kann, wie im Fall des Wassertropfens, weil die molekulare Richtkraft die Struktur des Kristalls stets aufrecht erhält und somit die Oberflächenspannungsdifferenzen nicht verschwinden könnten. Von solchen Wirbelbewegungen in tropfbar-flüssigen Kristallen ist aber niemals etwas beobachtet worden, sie sind auch theoretisch ganz unmöglich (weil in völligem Widerspruch mit den Hauptsätzen der Thermodynamik). Auch Verschiedenheiten der Dampftension und Lösungstension können nicht vorhanden sein[1]).

Indem Groth von dem Kampf der Oberflächenspannung gegen die (angeblich durch sie selbst erzeugte) Molekularstruktur spricht, denkt er offenbar an das Verhalten der schleimig-flüssigen Kristalle [z. B. von Ammoniumoleathydrat][2]), welchen eine „Gestaltungskraft" zukommt, die bewirkt, daß selbst dann, wenn man ihnen durch Beschneiden oder Kneten im freischwebenden Zustand genaue Kugelform geben würde, kein Gleichgewicht bestände, sondern Strömung eintreten würde, bis ihre normale Form (in der Regel die eines Doppelkegels, Rotationsellipsoids oder Zylinders) erreicht ist, wobei die Struktur gewöhnlich eine homogen halbisotrope wird. Zweifellos kommt auch diesen schleimig-kristallinischen Flüssigkeiten eine Oberflächenspannung zu, denn sie können z. B. wie gewöhnliche Flüssigkeiten in einer Kapillarröhre aufsteigen, und man wird somit nach dem Thomsonschen Satze annehmen müssen, daß an den stark gerundeten Enden der Stäbchen (Fig. 1) ein höherer Oberflächenspannungsdruck (also auch eine größere Dampftension und Lösungstension) vorhanden sei, als an den weniger stark gekrümmten zylindrischen Flächen. Daß dennoch keine beständige Strömung im Innern der Kristalle stattfindet, welche ja auch der Thermodynamik widersprechen würde (insofern so ein Perpetuum mobile entstände), könnte man sich in der Weise verständlich machen, daß man annähme, die Oberflächen-

Fig. 1.

[1]) Die Betrachtung, durch welche oben das Vorhandensein einer größeren Dampftension an einer stärker gekrümmten Oberfläche erschlossen wurde, läßt sich bei den verunreinigten Wassertropfen allerdings nicht anwenden, weil es nicht die Schwere ist, welche die Ausbauchung der Oberfläche bewirkt und somit auch keine durch die Schwere beeinflußte Dampfsäule in Betracht kommt.

[2]) O. Lehmann, Die Lehre von den flüssigen Kristallen 1918, S. 281; Physik. ZS. 19, 77, 1918.

spannung an den stark gekrümmten Enden sei eine geringere, derart, daß trotz der starken Wölbung der Oberflächenspannungsdruck dort nicht größer ist als an der Zylinderfläche.

Diese Annahme stände wohl in Übereinstimmung mit der Theorie von W. Gibbs[1]) und P. Curie[2]), welche wenigstens die Form fester Kristalle auf Oberflächenspannungsdifferenzen zurückzuführen sucht.

Bei festen Kristallen wurde Verschiedenheit der Oberflächenspannung, der Löslichkeit und der Dampftension auf verschiedenen Kristallflächen früher als etwas selbstverständliches angenommen, weil die Eigenschaften der Kristalle meist von der Richtung abhängen. Beispielsweise sagt R. Schenck[3]): „Da wir für jede Fläche, für jede Richtung eines Kristalls eine besondere Dampfdruckkurve haben, so muß auch für jede Fläche eines Kristalls eine besondere Gleichgewichtstemperatur zwischen Flüssigkeit und festem Körper bestehen. Der Schmelzpunkt eines kristallisierten Stoffes ist also ebenfalls von der Richtung abhängig, und zwar hat die Fläche mit dem kleinsten Dampfdruck den höchsten Schmelzpunkt.“ Ähnlich sagt W. Nernst[4]): „Die Löslichkeit des Kristalls ist nicht nach allen Richtungen die gleiche.“ Ich bemerkte allerdings dazu[5]): „Dies ist, wenigstens wenn man Löslichkeit in dem üblichen Sinne nimmt, nicht möglich, da ein Kristall, welcher sich an einem Flächenpaar auflöst, selbst wenn an allen übrigen Sättigung vorhanden wäre, nicht dauernd bestehen kann, sondern sich notwendig vollständig auflösen muß.“ Ferner an anderer Stelle[6]): „Den Ecken müßte die geringste Löslichkeit zukommen, was auch übereinstimmt mit der Tatsache, daß bei der Ergänzung eines kugelförmigen Kristalls in übersättigter Lösung die Wachstumsgeschwindigkeit an diesen Stellen am größten ist. Der Gleichgewichtszustand verlangt nun aber Gleichheit zwischen Wachstums- und Lösungsgeschwindigkeit; den Ecken müßte also gleichzeitig die größte Löslichkeit zukommen, was mit obigem unvereinbar, also unmöglich ist, obschon Beobachtungen über die Bildung der Lösungsformen kugeliger Kristalle in untersättigter Lösung dafür zu sprechen

---

1) W. Gibbs, Thermodynamische Studien 1876, 234, S. 320.

2) P. Curie, Bull. soc. min. **8**, 145, 1885; G. Wulff, ZS. f. Kristallogr. **34**, 449, 1901; P. Ehrenfest, Ann. d. Phys. (4) **48**, 360, 1915 (wo noch weitere Literatur angegeben ist); M. Born u. O. Stern, Berl. Ber. 1919, S. 901.

3) R. Schenck, Centralbl. f. Mineral. 1900, S. 315; O. Lehmann, Flüssige Kristalle 1904, S. 15.

4) W. Nernst, Theoret. Chemie, 4. Aufl., S. 88, 1903; 5. Aufl., S. 87, 1907. Ebenso P. Groth, Physik. Kristallogr., 4. Aufl., S. 257, 1905.

5) O. Lehmann, Flüssige Kristalle 1904, S. 164.

6) Derselbe, Ann. d. Phys. **17**, 729, 1905.

scheinen[1]).“ Nach der besprochenen Theorie von Gibbs und Curie müßte die Löslichkeitsverteilung eine derartige sein, daß ein kugelförmig oder beliebig geschliffener Kristall, in gesättigte Lösung eingelegt, bei durchaus konstanter Temperatur und konstantem Druck diejenige Form annehmen würde, welche dem Minimum der Oberflächenenergie entspricht, was nach F. Sohncke[2]) dann zutreffen würde, wenn die Oberfläche am dichtesten mit Molekülen besetzt wäre. Wird ein Kristall pulverisiert und das Pulver in gesättigte Lösung eingelegt, so müßte, da durch das Pulverisieren die Oberfläche, also auch die Oberflächenenergie bedeutend vergrößert wurde, infolge der Löslichkeitsdifferenzen unter Aufzehrung der kleinsten Splitter Bildung größerer Kristalle stattfinden. Nach meinen Beobachtungen trifft dies aber bei gewöhnlichen mikroskopischen Kristallen nicht zu[3]): „vielmehr ist jedes ganz beliebig geformte Kristallfragment mit gesättigter Lösung oder mit eben erstarrender Schmelze oder mit seinem Dampf bei der Kondensationstemperatur dauernd im Gleichgewicht; Löslichkeit, Schmelztemperatur und Sublimationstemperatur gehören nicht zu den vektoriellen Eigenschaften eines Kristalls, sondern zu den skalaren, d. h. sie sind von der Richtung zu den Kristallachsen vollkommen unabhängig. Nur bei schwankender Temperatur vergrößern sich ... die großen ... Kristalle auf Kosten der kleinen, da letztere, wenn einmal bei einer genügend großen Temperaturschwankung verschwunden, wegen Mangel eines »Keims« nicht mehr von neuem entstehen.“

Da die Moleküle an der Oberfläche eines Kristalls etwas anderen Kraftwirkungen ausgesetzt sind als die im Innern[4]), so wird bei äußerst kleinen (submikroskopischen) Kriställchen immerhin eine Abhängigkeit der Löslichkeit von der Größe zu erwarten sein, wie sie G. Hulett[5]) bei Kristallstaub von Gips und Bariumsulfat tatsächlich beobachtet hat.

---

[1]) Siehe ferner A. Ritzel, ZS. f. Kristallogr. **49**, 152, 1911; J. J. P. Valeton, Kgl. Sächs. Akad. **67**, 1915; O. Lehmann, Ann. d. Phys. (4) **47**, 836, 1915; **50**, 581, 1916.

[2]) F. Sohncke, ZS. f. Kristallogr. **13**, 221, 1888.

[3]) O. Lehmann, Physik. ZS. **7**, 394, 1906.

[4]) Nach den Berechnungen von G. Bakker, Ann. d. Phys. (4) **61**, 273, 1920, gibt es bei Flüssigkeiten eine Kapillarschicht, welche einen Übergang zu dem Dampfzustand bildet, falls Flüssigkeits- und Dampfmoleküle identisch sind. Ähnlich hat nach der Atomgruppierungstheorie, wie E. Madelung (Physik. ZS. **20**, 494, 1919) berechnet, bei Kristallen die Oberflächenschicht eine andere Beschaffenheit.

[5]) G. Hulett, ZS. f. phys. Chem. **37**, 385, 1901; vgl. auch J. J. P. Valeton, a. a. O., S. 42 und P. Ehrenfest, a. a. O., S. 367.

Bei den hier in Frage kommenden schleimig-flüssigen Kristallen, deren Gestaltungskraft zu erklären ist, spielen solche Struktur- und Dichteunterschiede äußerst dünner Oberflächenschichten bezüglich der Gestaltung jedenfalls keine nennenswerte Rolle; denn die Gestaltungskraft vermag heftige Bewegungserscheinungen hervorzurufen, deren Energiemengen nicht solchen überaus feinen Schichten entstammen können; auch müßten Oberflächenspannungsdifferenzen notwendig zur Wirbelbewegung führen, auch wenn der Oberflächenspannungsdruck im Gleichgewicht gehalten wird, sind also schon aus diesem Grunde ausgeschlossen. Das Verhalten der Kristalltropfen zeigt ferner, daß Strukturverschiedenheiten keine Verschiedenheiten der Oberflächenspannung bedingen, wenigstens sofern sich dieselben im Gleichgewicht befinden; ein anderer Grund für solche ließe sich aber nicht auffinden. So wird man also bei schleimig-flüssigen Kristallen die dauernde Aufrechterhaltung der von der Kugelgestalt abweichenden Form nicht durch Kompensation des größeren Oberflächenspannungsdruckes an den stark gewölbten Enden der Stäbchen (Fig. 1) durch geringere Größe der Oberflächenspannung daselbst erklären können. Wohl wäre allerdings denkbar, ein irgendwie verzerrter oder verletzter Kristall könne Oberflächenspannungsdifferenzen aufweisen und die dadurch bedingten Strömungen (oder Verschiedenheiten der Löslichkeit und der Dampfspannung) dauerten so lange an, bis die Verzerrungen oder Verletzungen verschwunden sind, insofern die Oberflächenenergie einem Minimum zustrebt, welches im genannten Falle erreicht wird.

Für diese Annahme spricht scheinbar die „spontane Homöotropie“, die selbsttätige Herstellung der normalen Struktur und Form im Falle der Verzerrung oder Zerreißung eines schleimig-flüssigen Kristalls; von Wirbelbewegungen an der Oberfläche oder Aufzehrungserscheinungen infolge von Löslichkeits- oder Dampfdruckdifferenzen ist aber dabei nichts zu bemerken, so daß die Ursache in Wirklichkeit eine andere sein muß.

Nach dem Gesagten ist der Kristall (ähnlich wie ein kugeliger Tropfen) gewissermaßen in ein gleichmäßig gespanntes elastisches Häutchen eingeschlossen zu denken. Um nun dennoch die Abweichung der Gestalt von der Kugelform erklären zu können, könnte man sich vorstellen, die Moleküle bildeten eine Art Mechanismus, auf welchen die Oberflächenspannung einwirkt, wie Fig. 2 schematisch andeutet, bei welcher die Moleküle durch flache Keile ersetzt sind, die durch zwischengelegte Walzen leicht beweglich gemacht sind. Man könnte sich vorstellen, die Keile würden durch den Druck des um das Ganze gelegten elastischen Bandes zwischeneinandergeschoben wie bei Fig. 3,

so daß eine Streckung einträte. Der großen von den Keilen ausgeübten Kraft in der Streckungsrichtung entspricht aber die große Zahl der gedrückten Keilrücken, so daß die Kraft pro Flächeneinheit (der Druck) nach beiden Richtungen dieselbe sein muß, also eine Streckung in Wirklichkeit nicht eintreten kann.

Ein anderer Gedanke, die Stäbchenform zu erklären, wäre die Annahme, die thermische Bewegung der Moleküle erfolge vielleicht wegen der durch die gegenseitigen Stöße der anisotropen Moleküle aufrecht erhaltenen Struktur nach verschiedenen Richtungen mit verschiedener Intensität, die Expansivkraft sei anisotrop[1]) und da, wo infolgedessen die Stöße der Moleküle gegen das Oberflächenhäutchen heftiger sind, werde dasselbe stärker hervorgetrieben, so daß von innen her Ausbeulungen der Oberfläche bewirkt werden, die

Fig. 2.

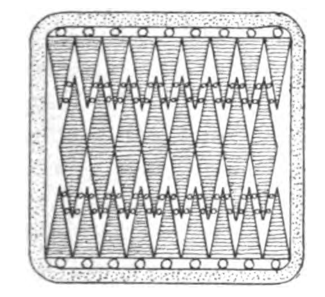
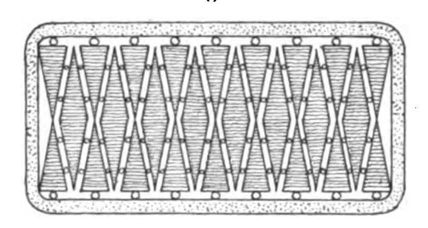


Fig. 3.



eben die Abweichungen von der Kugelform bedingen. Gegen die Annahme einer solchen Anisotropie der Wärmebewegungen lassen sich aber schwere Bedenken vorbringen. Es hieße das, eine Anisotropie der Temperatur annehmen und eine Art Übergang von der ungeordneten Wärmebewegung zu der sichtbaren Bewegung, der überhaupt keine Temperatur zukommt, da eben der Temperaturbegriff vollkommene Unordnung voraussetzt. Sie müßte sich auch in einer Anisotropie der Brownschen Wimmelbewegung feiner suspendierter Teilchen zeigen, von welcher aber nichts zu beobachten ist.

In älterer Zeit[2]) nahm man an, die Moleküle, welche einen Kristall bilden, könnten durch ihre Schwerpunkte ersetzt werden und diese seien durch anziehende und abstoßende Kräfte verbunden, welche verschiedenen Gesetzen folgen, und zwar so, daß die abstoßenden

[1]) O. Lehmann, Verh. d. D. Phys. Ges. 8, 143, 1906.

[2]) Laplace, Théorie de l'action capillaire; Gauß, Principia generalia, Göttingen 1830; Encykl. d. math. Wissensch. 2, 514; 5 (9) 558 (Minkowski, Kapillarität); S. D. Poisson, Mem. de l'Acad. 18, 3, 1842.

rascher mit der Entfernung abnehmen, als die anziehenden, so daß bei gewissen Abständen der Moleküle Gleichgewicht bestehen muß, während Vergrößerung dieser Abstände Anziehung, Verkleinerung Abstoßung bis zum Gleichgewicht mit den wirkenden Kräften, d. h. die Erscheinung der Elastizität und der scheinbaren Zunahme der Molekularattraktion mit der Entfernung bedingt.

Genauere Untersuchung des elastischen Verhaltens der Kristalle hat aber ergeben, daß die Annahme solcher zentraler Kräfte nicht genügt zur Erklärung der Tatsachen, daß vielmehr die Existenz von Richtkräften angenommen werden muß, d.h. von Paaren entgegengesetzt gerichteter gleich großer Kräfte, welche von den Enden starrer Linien ausgehen oder an solchen angreifen, so daß sie sich in ihrer Wirkung nicht aufheben, wie wenn ihre Angriffs- und Ausgangspunkte die Schwerpunkte von Atomen oder Molekülen wären [1]).

Die oben erwähnte „Atomgruppierungstheorie“, welche sich auf Grund der Kristalluntersuchung mit Röntgenstrahlen bildete, kehrt freilich wieder zu Zentralkräften zurück, chemischen Affinitäten, welche die Atome direkt zum Kristall verbinden und im Gleichgewicht gehalten werden durch abstoßende Kräfte, z. B. Gravitationsstrahlungsdruck [2]). Die Annahme, die Elastizität beruhe auf molekularen Richtkräften, stößt jedenfalls auf die Schwierigkeit, daß auch amorphe Körper, z. B. Glas, zweifellos eine Elastizitätsgrenze besitzen [3]), obschon sie von manchen als zähe Flüssigkeiten betrachtet werden [4]). Man müßte sie also mit W. Voigt [5]) als quasiisotrop betrachten, d. h. als wirre Aggregate unsichtbar kleiner, sich dicht aneinander schmiegender Kriställchen, was aber nicht damit stimmt, daß sie keinen scharfen Schmelzpunkt haben wie Kristalle und nicht wie solche aus Lösungen wachsen können. Meine Untersuchungen haben in der Tat ergeben, daß amorphe Körper stets aufzufassen sind als Gemische verschiedenartiger Moleküle, welche sich in einem von der Temperatur abhängigen Gleichgewicht miteinander befinden [6]), deren Richtkräfte zu verschiedenartig sind, um ein regelmäßiges Raumgitter erzeugen zu

---

[1]) Elementarkristalle von Hauy; M. A. Bravais, Etude cristallographique **2**, 195, 1849; Fr. Neumann u. W. Voigt, Gött. Nachr. **34**, 4, 47, 1887; Rapport presenté au Congrès intern. de phys. Paris **1**, 277, 1900; Lehrb. d. Kristallphysik 1910, S. 596.

[2]) A. Einstein, Berl. Ber. 1919, S. 349; R. Schachenmeier, Ann. d. Phys. **53**, 79, 1917; **60**, 548, 1919; J. Beckenkamp, Centralbl. f. Min. 1915, S. 702.

[3]) O. Lehmann, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 63, 1918.

[4]) W. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. **2** (2), 392, 1897; G. Tammann, Wied. Ann. **62**, 284, 1897.

[5]) W. Voigt, Wied. Ann. **38**, 573, 1889.

[6]) O. Lehmann, ZS. f. Kristallogr. **1**, 97, 1877; Molecularphysik **1**, 703, 1888.

können. Gerade deshalb erscheint aber schwer verständlich, inwiefern sie ein Maß von Elastizität erzeugen sollen, welches von dem der kristallisierten Modifikationen des gleichen Stoffes nicht wesentlich verschieden ist.

Ferner müßten wohl wahre Flüssigkeiten, die im Gleichgewicht keine elastischen Spannungen zeigen, d. h. keine vollkommene Elastizität (oder keine Elastizitätsgrenze) besitzen, auch keine molekularen Richtkräfte erkennen lassen. Dementgegen hat aber die Entdeckung tropfbar-flüssiger Kristalle[1]) gelehrt, daß selbst sehr leichtflüssige Stoffe in hohem Maße molekulare Richtkraft besitzen können, derart, daß die durch dieselbe erzeugte Struktur der Flüssigkeit auch durch rasche wirbelnde Bewegung der letzteren nicht gestört wird, z. B. bei einer erzwungen homogenen Schicht von Paraazoxyphenetol[2]).

Die Struktur einer solchen wird aufrecht erhalten durch die Richtkraft der durch die Adsorptionskraft des Glases daran „fixierten" Moleküle, welche alle übrigen Moleküle zwingt, sich diesen parallel zu richten. Strömt die Flüssigkeit, so verhält sich jedes Molekül wie eine bewegte Magnetnadel, die während der Bewegung immer die ihr durch die Richtkraft des Erdmagnetismus aufgezwungene Richtung beibehält. Umgekehrt vermag die molekulare Richtkraft bei festen Kristallen nach plastischer Deformation derselben, wie sie zuerst von mir bei Ammoniumnitrat beobachtet wurde[3]), die gestörte Raumgitterstruktur nicht wiederherzustellen; die Moleküle bleiben in jeder beliebigen verdrehten oder verschobenen Lage, die man ihnen gibt, beliebig lange Zeit, trotz der Wärmebewegung und der ständig wirkenden molekularen Richtkraft. Bei Metallen glaubt man allerdings eine lokale Rückkehr zur Raumgitterstruktur (Rekristallisation) beobachtet zu haben, doch handelt es sich in diesen Fällen wahrscheinlich nicht um einfache Deformation, sondern um partielle Schubumwandlung in eine andere Modifikation und Wiederherstellung der früheren Moleküle durch Einwirkung der Wärme[4]).

Besonders interessant ist, daß, wenn man durch Verdrehung der beiden die Schicht begrenzenden Glasplatten, somit der die Orientierung bedingenden Häutchen gegeneinander Schraubenstruktur hervorruft[5]), auch diese durch wirbelnde Strömung der Flüssigkeit nicht

[1]) O. Lehmann, Wied. Ann. **40**, 401; **41**, 525, 1890; Flüssige Kristalle 1904, S. 58.

[2]) Derselbe, Sitzb. d. Heidelb. Akad. 1912, Nr. 13, S. 26.

[3]) Derselbe, ZS. f. Krist. **1**, 110, 1877; Ann. d. Phys. **50**, 555, 1916.

[4]) M. v. Schwarz, Intern. ZS. f. Metallographie **7**, 124, 1915; O. Lehmann, Ann. d. Phys. (4) **50**, 573, 1916.

[5]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. (4) **51**, 353, 1916.

gestört wird. Jedes Molekül richtet sich fortgesetzt nach den unmittelbar an es angrenzenden. Bei freischwebenden Kristalltropfen wird die Struktur infolge der Ausbildung eines oder mehrerer isotropen Fäden und von Grenz- oder Trennungsflächen, gegen welche die Moleküle konvergieren, oft eine recht komplizierte[1]), nichtsdestoweniger wird die äußere Gestalt, wenn der Tropfen frei schwebt, eine vollkommene Kugel, die molekulare Richtkraft vermag also nur eine bestimmte Struktur zu erzeugen und aufrecht zu erhalten, nicht aber die Oberflächenspannung zu beeinflussen, oder gar irgend eine elastische Reaktion gegen Deformation zu erzeugen.

Versuche, eine Erklärung für die molekulare Richtkraft zu finden, hatten mich nun weiter zur Konstruktion von Atom- und Molekülmodellen geführt, nachdem sich die anfängliche Hypothese[2]), es handle sich bei flüssigen Kristallen um stäbchenförmige Moleküle, die durch die gegenseitigen Stöße sich parallel zu richten suchen (wie Drahtstifte, die in einer Schachtel geschüttelt werden), sich als unhaltbar erwiesen hatte. Ich gelangte so zu der Vorstellung, die Moleküle der flüssigen Kristalle verhielten sich wie astatische Magnetsysteme[3]), deren es eine große Mannigfaltigkeit gibt und die auch als Systeme kreisender Elektronen gedacht werden können, wie ich solche schon früher zur Erklärung der molekularen Richtkraft bei festen Kristallen herangezogen hatte[4]).

Ein besonders einfaches Molekularmodell dieser Art besteht aus positiven Atomionen, welche in den Ecken eines Würfels angeordnet sind, um welche Elektronen in den die Würfelecken abstumpfenden Oktaederflächen kreisen, und zwar abwechselnd in entgegengesetzter Richtung, so daß je zwei benachbarte Elektronenringe durch die sich mit ihnen verschlingenden magnetischen Kraftfäden zusammengezogen werden, während die elektrostatische Abstoßung, die durch die Anziehung der in größerem Abstand befindlichen positiven Atomionen nicht völlig kompensiert wird, sie auseinander hält[5]). Gleiches gilt für die Elektronenringe benachbarter Moleküle, die durch die vorwiegende Abstoßung der positiven Atomionen verhindert werden,

---

[1]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. (4) **58**, 631, 1919.

[2]) Derselbe, ZS. phys. Chem. **18**, 95, 1895; Die Lehre von d. fl. Krist. 1918, S. 287.

[3]) Derselbe, Phys. ZS. **10**, 553, 1909; **13**, 550, 1913; Die neue Welt d. fl. Krist. 1911, S. 347.

[4]) Derselbe, Molekularphysik **2**, 393, 1889; Flüssige Kristalle 1904, S. 143; Die neue Welt d. fl. Krist. 1911, S. 352 u. ff., Figg. 223—231.

[5]) Derselbe, Die neue Welt d. fl. Krist. 1911, Fig. 231; M. Born, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 230, 1918; A. Landé, ebenda **21**, 2, 644, 693, 1919.

sich zu sehr zu nähern. Bei größerem Abstand würde die magnetische Anziehung einfach als Kohäsion erscheinen, die von dem Zentrum der Würfel ausgehend gedacht werden kann, während bei geringerem Abstand richtende Wirkungen auftreten müssen, die zu einer Raumgitterstruktur führen, außerdem aber Anisotropie der Oberflächenspannung erzeugen.

Man könnte sich z. B. das Oberflächenhäutchen eines zylindrischen Kristallstäbchens aus leicht dehnbaren Spiralfedern in der Längsrichtung und kräftigeren ringförmigen Spiralfedern quer dazu zusammengesetzt denken (Fig. 4). Die Form eines freischwebenden Tropfens könnte dann unmöglich eine Kugel werden, sondern müßte ein Zylinder werden von solcher Dicke, daß der Oberflächenspannungsdruck der halbkugeligen Enden gerade dem Oberflächenspannungsdruck an der Mantelfläche das Gleichgewicht hält.

Es entstand der Gedanke, die Gestaltungskraft könne lediglich Wirkung solcher Anisotropie der Oberflächenspannung sein, der Richtkraftoberflächenspannung, wie ich sie zum Unterschied von derjenigen amorpher Körper nannte, vorausgesetzt, daß eine solche wirklich existiert[1]).

Ein experimenteller Nachweis der Anisotropie der Oberflächenspannung flüssiger Kristalle etwa durch Bestimmung der Steighöhe in Kapillaren ist nicht möglich, weil bei derart kleinen Oberflächen ebenso wie bei Luftblasen[2]) Anschmiegung eintritt, d. h. die Blättchen sich überall parallel zur Oberfläche richten, wodurch natürlich die Anisotropie der Oberflächenspannung verschwände. Bei ausgedehnteren Oberflächen, z. B. bei einer größeren Menge kristallinischer Flüssigkeit in einer Glasschale müßte, wenn die Oberflächenspannung überall dieselbe wäre, die Oberfläche spiegelnd eben werden. Dies ist nicht der Fall, und doch läßt sich aus der auftretenden Rauhigkeit nicht auf Anisotropie der Oberflächenspannung schließen, wohl aber auf das Gegenteil, da die Masse in Ruhe bleibt, während, falls Gebiete mit verschieden großer Oberflächenspannung aneinander grenzen würden, dort notwendig Strömungen auftreten müßten.

Bezüglich der Struktur kann nach dem oben Gesagten als sicher angenommen werden, daß die flüssigen Kristalle aus anisotropen, also entweder stäbchen- oder blättchenförmigen Molekülen zusammengesetzt sind, deren Orientierung sich in der Lage der Auslöschungsrichtungen kundgibt. Ob es sich nun aber in einem gegebenen Falle

---

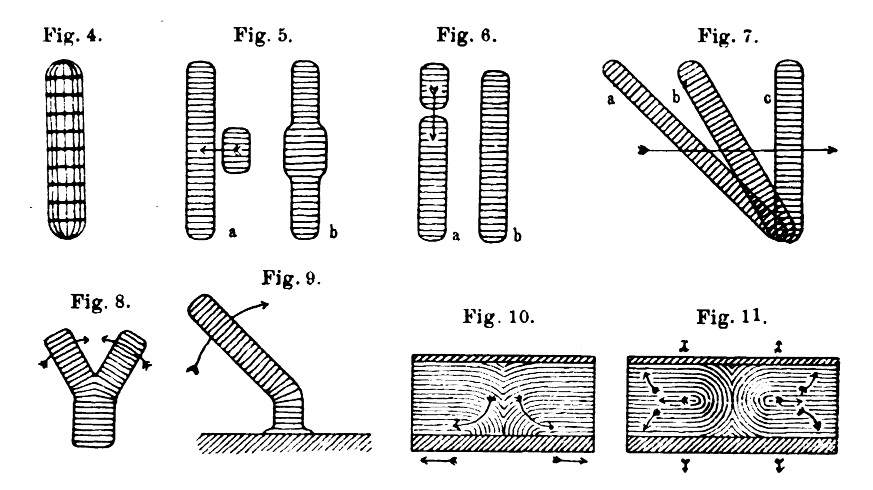
1) O. Lehmann, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 443, 1914.

2) Derselbe, Die Lehre von d. fl. Krist. 1911, S. 303.

um Stäbchen oder Blättchen handelt, läßt sich nur entscheiden durch Prüfung des mechanischen Verhaltens. Man kann erwarten, daß die innere Reibung entsprechende Anisotropie zeigen werde. Tatsächlich zeigt sich diese schon beim Zusammenfließen[1]).

Fließt nämlich ein kleines Stäbchen seitlich in ein größeres, so schieben sich die Blättchen gewissermaßen zwischeneinander, es entsteht ein der Volumzunahme entsprechender Wulst (Fig. 5a und b); befinden sich die Stäbchen aber hintereinander, so findet lediglich Verschweißung, kein Eindringen statt (Fig. 6a und b). Die Blättchen gleiten offenbar leicht längs ihrer Fläche aneinander, nicht aber senkrecht dazu.

Dasselbe geht aus den Erscheinungen der erzwungenen Homöotropie hervor, insofern sich beim Hin- und Herwälzen eines Kristallstäbchens zwischen zwei Glasplatten die Molekülblättchen alle parallel



zur Verschiebungsrichtung stellen, da sie dann am leichtesten aneinander gleiten, was zur Folge hat, daß das Kristallstäbchen senkrecht zur Verschiebungsrichtung werden muß (Fig. 7a bis c).

Weiter läßt sich auf das Übereinandergleiten der Blättchen die Parallelrichtung der Stäbchen beim Zusammenfließen in schräger Lage (Fig. 8) und die Aufrichtung bei der Anschmiegung an Glasflächen (Fig. 9) zurückführen. Die Blättchen suchen hierbei parallel zu werden, d. h. gleichmäßigen Abstand zu behalten, was natürlich, da sich eines nach dem andern richtet, Drehung des Ganzen zur Folge hat.

---

[1]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. (4) **12**, 311, 1903; **48**, 725, 1915; Die Lehre von d. fl. Krist. 1911, S. 295.

Das Auftreten von **konischen Störungen** beim Erhitzen einer angeschmiegten Schicht erklärt sich dadurch, daß an der erhitzten Stelle wegen Bildung einer dünnen isotrop flüssigen Schicht, welche die Adsorptionswirkung des Glases hindert, die schleimig-flüssige kristallinische Schicht beweglich wird und sich wegen Verminderung der Oberflächenspannung durch die Wärme ausbreitet, so daß eine Wirbelbewegung entsteht, wie sie Fig. 10 andeutet. Da die Lage der Blättchen fast senkrecht zur Strömung ist, muß wegen der Anisotropie der inneren Reibung eine Verdrehung derselben stattfinden, so daß ihre Abstände konstant bleiben, was eben zu der in der Figur skizzierten Umstellung, d. h. zur konischen Störung führt.

Zieht man zwei Platten, zwischen welchen sich eine ausgedehnte Schicht befindet, auseinander, so entstehen ähnliche Strömungen in

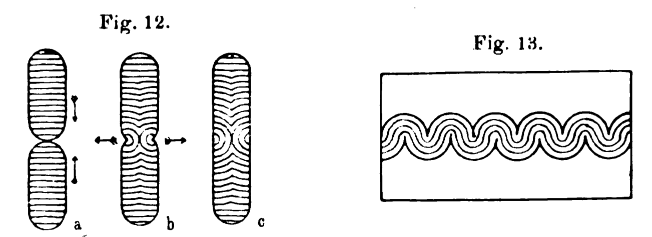


Fig. 12. Fig. 13.

der Mitte der Schicht, es müssen sich **doppeltkonische Störungen** ausbilden, wie Fig. 11 für eine einzige Stelle zeigt.

Beim Zusammenfließen hintereinander stehender Stäbchen, welche sich zunächst nur in einem Punkte berühren, muß ebenfalls gemäß Fig. 12a, b, c eine Ausbreitungsbewegung stattfinden, welche zur Ausbildung einer doppeltkonischen Störung führt. Die früher gemachte Annahme, es sei dazu hemimorphe Beschaffenheit der Moleküle nötig[1]), ist unzutreffend. Ähnlich bei der Zwillingsbildung (Die Lehre von den flüssigen Kristallen, Fig. 143) und bei der Ausbildung gestörter Randzonen (ebenda, Fig. 98) und öliger Streifen (ebenda, Fig. 115), die als Spezialfälle konischer Störungen zu betrachten sind. Auch bei den durch Aneinanderreihung solcher entstehenden Perlenketten bleibt, wie Fig. 13 andeutet, der gleichmäßige Abstand der Blättchen gewahrt.

Bei Verbiegung eines Kristallstäbchens muß, wieder wegen der Anisotropie der inneren Reibung, eine konische Störung (Fig. 14) oder eine Serie solcher entstehen. Auf die äußere Form hat diese Änderung der inneren Struktur keinen Einfluß, eine Anisotropie der Ober-

---

[1]) O. **Lehmann**, Die Lehre von d. fl. Krist. 1911, S. 305, Fig. 50.

flächenspannung macht sich nicht bemerkbar. Ebensowenig entsteht irgendwelche elastische Reaktionskraft.

Bei der konischen Störung befinden sich die Blättchen in gleichmäßigem Abstand, es ist somit nicht, wie beim Zusammenfließen in schräger Lage (Fig. 8) oder beim Zerfließen auf Glas in schräger Lage (Fig. 9), Anlaß zum Auftreten einer bewegenden Kraft gegeben. Aus dieser Ursache bleibt auch die anfänglich vorhandene Form bestehen.

Eine ausgedehnte schleimig-flüssig-kristallinische Schicht pflegt zahlreiche doppeltkonische Störungen zu enthalten, deren Achsen in der Ebene der Schicht liegen. Sind dieselben, wie als einfachster Fall angenommen werden kann, alle gleichgerichtet und von gleicher Größe, so ist die Struktur die in Fig. 15 dargestellte. Hierbei und ebenso in komplizierteren Fällen (Fig. 16) erkennt man mit besonderer Deutlichkeit, daß als Ursache der Ausbildung der regelmäßigen Struktur

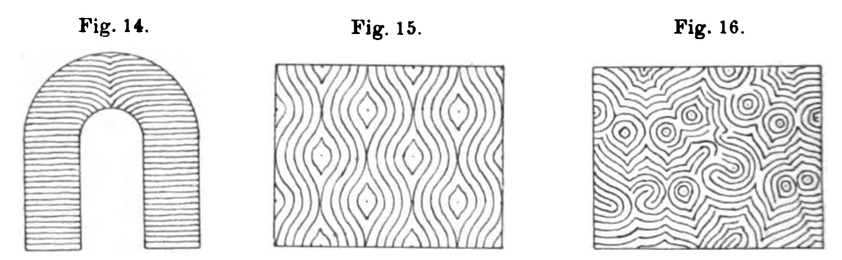


Fig. 14. Fig. 15. Fig. 16.

zu betrachten ist: *Das Bestreben der Blättchenmoleküle, ihren Abstand gleichmäßig zu erhalten und ihre Fähigkeit, parallel ihrer Fläche leicht aneinander zu gleiten.* Zu einer klaren Erkenntnis des Wesens der molekularen Richtkraft wird man also erst dann gelangen können, wenn es gelingt, die Molekularmodelle so umzugestalten, daß sie bei größerem Abstand dieser Bedingung entsprechen, während sie bei kleinerem sich zu einem Raumgitter zu ordnen suchen.

Auch bei den tropfbar flüssigen Kristallen, welche keine Gestaltungskraft zeigen, bedingt augenscheinlich die gleiche Ursache die auftretenden Strukturen. Fig. 17 deutet die Struktur bei einem ganzen Kernpunkt an, Fig. 18 bei einem ganzen Konvergenzpunkt, Fig. 19 bei einem halben Kernpunkt, Fig. 20 bei einem halben Konvergenzpunkt. Auch hier hat man überall *fast* parallele Lage der Molekülblättchen, aber doch keine ganz vollkommene. Deshalb sind diese Strukturen im Grunde labil, wie man daran erkennt, daß, wenn ein halber Kern- und ein halber Konvergenzpunkt einander nahe sind,

dieselben aufeinander in der Richtung der Pfeile zuwandern, bis sie zusammentreffen, womit dann die ganze Strukturstörung verschwindet und alle Molekülblättchen parallel werden (Fig. 21). Gleiches gilt für einen ganzen Konvergenzpunkt zwischen zwei ganzen Kernpunkten. Dieselben wandern in der Richtung der Pfeile (Fig. 22) gegeneinander und bei der Vereinigung bleibt nur ein einziger ganzer Kernpunkt übrig.

Auch bei den verwickelten Erscheinungen der Quellung der flüssigen Kristalle, bei der Bildung der Myelinformen und der „scheinbar lebenden" Kristalle scheint das Grundphänomen immer dasselbe zu sein. Indem die Oberflächenspannung einen hemimorphen

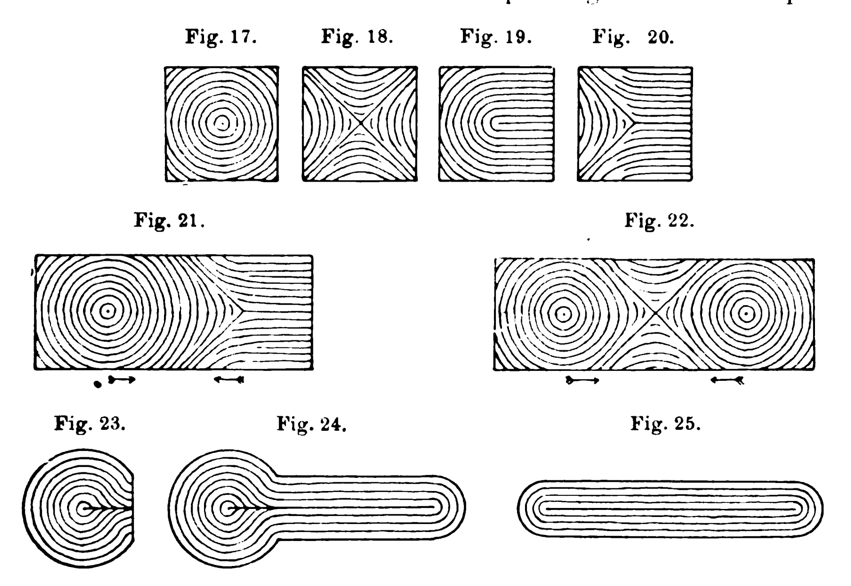


Fig. 17. Fig. 18. Fig. 19. Fig. 20.

Fig. 21. Fig. 22.

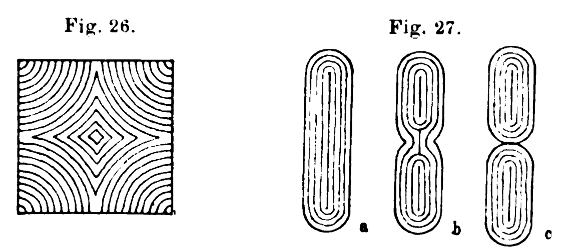
Fig. 23. Fig. 24. Fig. 25.

flüssigen Kristall von Paraazoxyzimtsäureäthylester zur Kugel zusammenzudrücken sucht, entsteht an der abgestumpften Seite eine konische Störung, wodurch trotz der bleibenden Abplattung möglichst gleichmäßiger Abstand der Molekülblättchen gewahrt wird (Fig 23). Zufolge des leichten Gleitens der Blättchen aneinander entsteht beim Wachsen, d. h. beim Eindringen neuer Moleküle zwischen die vorhandenen, an der abgeplatteten Stelle ein Fortsatz (Fig. 24), welcher sich zu einer langen Schlange ausdehnen kann oder auch zu einem bakterienartigen Stäbchen (Fig. 25), indem der Fortsatz gleiche Dicke erhält wie die Kugel selbst. Die Schlängelbewegung und Verdrillung solcher Gebilde (Die Lehre von den flüssigen Kristallen, S. 494, Fig. 559 und S. 493, Fig. 557) findet ihre Erklärung in einseitigem Wachstum

infolge von Temperaturunterschieden oder einseitiger Stoffzufuhr. Bei der Rosettenbildung hat man eine Häufung konischer Störungen, wobei wieder, wie Fig. 26 andeutet, möglichst gleichmäßiger Abstand der Molekülblättchen sich herzustellen sucht, was, wie bei Fig. 13, am vollkommensten erreicht wird, wenn die einzelnen konischen Störungen gleiche Größe haben, welche sich deshalb automatisch herstellt (Die Lehre von den flüssigen Kristallen, S. 487).

Da eine konische Störung keine vollkommen stabile Strukturform ist, hat sie das Bestreben zu verschwinden, indem sich ihre Basis zusammenzieht. Hierauf beruht auch die Selbstteilung der stäbchenförmigen Myelinformen. Schon ein gewöhnlicher Flüssigkeitsfaden hat das Bestreben, in Kugeln zu zerfallen infolge der Wirkung der Oberflächenspannung, da die zylindrische Oberfläche keine stabile Form ist. Entsteht nun bei einer zylindrischen Myelinform als Anfang zu einer solchen Zerteilung eine Ein-

Fig. 26. Fig. 27.



schnürung, so ruft diese alsbald eine doppeltkonische Störung hervor (Fig. 27 a, b), die infolge ihres Kontraktionsbestrebens die Einschnürung rasch vergrößert und wieder verschwindet, indem die Zerteilung erfolgt, wobei jedes Teilstäbchen, wie die Figur zeigt, normale Struktur annimmt (Fig. 27 c).

Die Kraftwirkungen infolge polymorpher Umwandlung (Die Lehre von den flüssigen Kristallen, S. 498) und Kristallwasseraufnahme (ebenda, S. 499) erklären sich dadurch, daß infolge der Änderung der Moleküle auch deren Richtkraft sich ändert. Die Arbeitsleistung erfolgt auf Kosten der verschwindenden freien Energie, ähnlich wie die Arbeitsleistung lebender Materie, so daß wohl anzunehmen ist, daß die Molekularkräfte in beiden Fällen dieselben seien, wenn auch natürlich ein Lebewesen nicht einfach als flüssiger Kristall betrachtet werden kann [1]), schon weil es ein chemisch heterogenes Gebilde ist.

Die zähflüssigen Kristalle, insbesondere das saure Ammoniumoleathydrat (ebenda, S. 273) zeigen Strukturanomalien, die teils an

[1]) O. Lehmann, Die Lehre von d. fl. Krist. 1918, S. 505.

die konischen Störungen der schleimig-flüssigen Kristalle, teils an die Struktur der Sphärokristalle erinnern, d. h. sie bilden Übergänge zwischen den schleimig-flüssigen und festen Kristallen. Die Existenz solcher Übergänge wird von denjenigen, welche, wie Groth und Voigt, die Bezeichnung flüssige Kristalle beanstanden, außer acht gelassen. Indem diese Forscher vorschlagen, die Bezeichnung kristallinische oder anisotrope Flüssigkeit zu benutzen, übersehen sie, daß die Bezeichnung kristallinischer Körper ein Aggregat von Kristallen bedeutet, so daß eine kristallinische Flüssigkeit etwa eine Schicht wie Fig. 15 und 16 wäre, ohne bestimmte Begrenzung, während für einen flüssigen Kristall (Fig. 1) die Form ebenso charakteristisch ist wie für einen festen Kristall. Anisotrope Flüssigkeiten sind solche, welche infolge eines mechanischen, elektrischen oder magnetischen Zwanges akzidentelle Doppelbrechung zeigen. Von den kristallinischen Flüssigkeiten unterscheiden sie sich dadurch, daß sie keine molekulare Richtkraft besitzen, welche eine Struktur und damit Doppelbrechung herstellen könnte, weshalb eben letztere nur so lange bestehen bleibt, als der äußere Zwang andauert. Sie sind zum Teil überhaupt nicht homogen, sondern zweiphasische Gebilde, wie z. B. Diesselhorsts kolloidale Vanadinpentoxydlösung.

Flüssige Kristalle haben ebenso wie feste die Fähigkeit (unter Erhaltung ihrer Anisotropie) zu wachsen, sie sind Phasen im Sinne der Thermodynamik, amorphe und kolloidale Körper dagegen nicht, auch wenn sie akzidentelle Doppelbrechung zeigen. Ihre Moleküle suchen möglichst parallel zu werden; vollkommen ist dies bei stetig gebogenen oder verdrillten festen Kristallen auch nicht der Fall. Eine grundsätzliche Verschiedenheit besteht also nicht, somit auch kein Grund, die Bezeichnung „flüssige Kristalle“ abzulehnen.

Über die Mischungswärme.

Von **H. Cassel.**

(Eingegangen am 30. Mai 1920.)

Wie an dieser Stelle[1]) kürzlich gezeigt wurde, läßt sich das Prinzip von Dolezalek: „jede Wärmetönung beim Mischen kondensierter Stoffe oder jede Krümmung der Dampfdichteisotherme ist das Merkmal eines chemischen Vorganges“ aus der Erfahrungstatsache, daß es Gemische gibt, deren Dampfdruckisotherme geradlinig ist, und aus der Planckschen Fassung des Theorems von Nernst ableiten. Der dort gegebene Beweis kann hinsichtlich seiner Allgemeingültigkeit und Strenge vervollständigt werden.

1. Indem wir uns von der Voraussetzung, daß auf gesättigte Dämpfe die Gesetze idealer Gase anwendbar sind, weitgehend frei machen, werde angenommen, die Zustandsgleichung von Dämpfen in der Nähe des Sättigungspunktes sei von der Form

$$p = \frac{RT}{v} + \frac{A}{v^2},$$

wo A eine Temperaturfunktion ist. Dann ist die durch isotherme Destillation beim Mischen zweier Körper maximal zu gewinnende Arbeit

$$-\Delta F = RT\left(n_1 \ln \frac{v_1}{V_1} + n_2 \ln \frac{v_2}{V_2}\right)$$

oder, wenn s die Dichte gesättigten Dampfes über einem reinen Stoff und σ seine Dampfdichte über dem Gemisch bedeutet

$$-\Delta F = RT\left(n_1 \ln \frac{s_1}{\sigma_1} + n_2 \ln \frac{s_2}{\sigma_2}\right).$$

Ist die partielle Dampfdichte lineare Funktion der Konzentration, also $\sigma_1 = c_1 . s_1$ und $\sigma_2 = c_2 . s_2$, so wird $\Delta F = RT(n_1 \ln c_1 + n_2 \ln c_2)$. Da nun nach Planck[2])

$$\Delta S = \int_0^T \frac{\Delta Cp}{T} dT - R \sum n \ln c = -\frac{\partial \Delta F}{\partial T},$$

so wird in diesem Falle

$$\int_0^T \frac{\Delta Cp}{T} dT = 0,$$

wobei ΔCp die Differenz der Wärmekapazitäten nach und vor der Mischung bedeutet.

---

[1]) ZS. f. Phys. 2, 71—75, 1920.

[2]) Thermodynamik, 3. Aufl., S. 279, 1911.

2. Der Energieinhalt eines Mischkörpers ist gegeben durch die Gleichung:

$$U_m = \int_0^T Cp_m \, dT + a_m,$$

entsprechend gilt für einen reinen Stoff:

$$U_1 = \int_0^T Cp_1 \, dT + a_1.$$

Daher ist bei unveränderter Molekülzahl die Mischungswärme

$$\Delta U = \int_0^T \Delta Cp \, dT + (a_m - \sum n_1 a_1).$$

Wir wenden diese Gleichung an auf Zustände, deren Druck größer ist als die kritischen Drucke der beteiligten Stoffe. Bei sehr hohen Temperaturen geht das Integral der letzten Gleichung in den Ausdruck $\Delta Cp . T$ über, eine Größe, die für ideale Gase ebenso wie das additive Zusatzglied verschwindet.

$$a_m = \sum n_1 a_1$$

muß oberhalb des kritischen Druckes offenbar bei allen Temperaturen gelten. Da außerdem mit der Annäherung an den absoluten Nullpunkt der Integralausdruck Null wird und die Kompressibilität zu vernachlässigen ist, so hat die Mischungswärme beim absoluten Nullpunkt unter jedem beliebigen Druck den Wert Null und allgemein die Größe

$$\Delta U = \int_0^T \Delta Cp \, dT.$$

Zu dem gleichen Ergebnis führt übrigens die elektrostatische Gittertheorie[1]), wenn man sie auf Mischkristalle anwendet.

3. Sind die partiellen Dampfdichteisothermen geradlinig, so verschwindet die Mischungswärme. Dann müssen die beiden Gleichungen

$$\int_0^T \frac{\Delta Cp}{T} \, dT = 0 \quad \text{und} \quad \int_0^T \Delta Cp \, dT = 0$$

erfüllt sein. Das ist nur möglich, wenn zwischen 0 und $T \; \Delta Cp = 0$ ist; andernfalls muß Art und Zahl der Moleküle der gemischten Körper eine Änderung erfahren haben.

Charlottenburg, Ende Mai 1920.

Institut f. phys. Chem. und Elektrochem. d. Techn. Hochschule.

---

[1]) Vgl. M. Born u. A. Landé, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 210, 1918.

Die Platzwechselgeschwindigkeit der Ionen im Kristall.

Von G. v. Hevesy.

(Eingegangen am 22. Mai 1920.)

Versucht man die Einsteinsche Beziehung zwischen Diffusion und Beweglichkeit auf den Fall von Salzkristallen anzuwenden und aus der Leitfähigkeit des Kristalles die Geschwindigkeit zu berechnen, mit der die Ionen im eigenen Kristall diffundieren, d. h. ihre Plätze wechseln, so erhält man bei Zimmertemperatur verschwindend kleine Werte. Im Falle des Steinsalzes beträgt z. B. die Platzwechselkonstante bei 20^0 kaum $3 . 10^{-18} \mathrm{cm}^2 \mathrm{Tag}^{-1}$, ist also um 18 Zehnerpotenzen kleiner als in der Natriumchloridschmelze [1]). Durch Erwärmen wird der Platzwechsel außerordentlich gefördert. Bei 150^0 erfolgt die Diffusion im Steinsalz bereits 200mal schneller als bei Zimmertemperatur, bei 626^0 erreicht die Konstante bereits den Wert von $1{,}4 . 10^{-5} \mathrm{cm}^2 \mathrm{Tag}^{-1}$, und dicht am Schmelzpunkt erfolgt der Platzwechsel im Kristall nur noch 3000mal langsamer als in der Schmelze [2]). Am Schmelzpunkt findet zwar eine sprunghafte Änderung der Leitfähigkeit statt, doch wird der Schmelzvorgang gewissermaßen lange vorher vorbereitet, die Starrheit des Gefüges bleibt mit Erhöhung der Temperatur immer mehr hinter der in der Kälte zurück.

Während diese Vorbereitung des Schmelzvorganges bei den Nitraten der Alkalien später beginnt als bei den Chloriden, ist das bei den Schwermetallhalogeniden umgekehrt der Fall. Im Bleichlorid berechnet sich [3]) die Platzwechselkonstante der Ionen bei Zimmertemperatur zu $8 . 10^{-8} \mathrm{cm}^2 \mathrm{Tag}^{-1}$ und 30^0 unterhalb seines Schmelzpunktes bereits zu $2{,}7 . 10^{-2} \mathrm{cm}^2 \mathrm{Tag}^{-1}$.

Während wir zurzeit keine Mittel besitzen, den Platzwechsel der Ionen im Kochsalz zu verfolgen, gelingt das im Falle des festen Chlorbleies mit der Hilfe radioaktiver Indikatoren; man braucht ja nur die Diffusionsgeschwindigkeit des Chlorids eines aktiven Bleiisotopen in inaktivem Chlorblei festzustellen, um mit weitgehender Annäherung die Platzwechselkonstante des $Pb^{\cdot\cdot}$-Ions im festen Chlorblei zu erhalten.

---

[1]) Aus den Leitfähigkeitsbestimmungen von F. Braun, Wied. Ann. **31**, 865, 1887 und J. Curie, Ann. chim. et phys. (6) **18**, 203, 1889 berechnet.

[2]) Aus den Leitfähigkeitsdaten von A. Benrath und J. Wainoff, ZS. f. phys. Chem. **77**, 262, 1911 berechnet.

[3]) Unter der Voraussetzung gleicher Diffusionsgeschwindigkeit des Cl'- und $Pb^{\cdot\cdot}$-Ions. Der Platzwechsel der Cl'-Ionen ist noch nicht nachgewiesen, diesbezügliche Versuche sind im Gang.

Die Versuche sind nicht an Einzelkristallen ausgeführt worden, sondern mit einem Gemenge von Kristalliten, wie es beim Erstarren einer Chlorbleischmelze entsteht [1]). Man schichtet auf eine bereits erstarrte Chlorbleischicht aktives geschmolzenes Chlorblei, das sofort erstarrt; nach der Versuchsdauer von etwa 10 Tagen wird die Säule in vier gleiche horizontale Teile geteilt und aus der Verteilung der Aktivität zwischen den vier Schichten auf die Größe der Diffusionskonstante des $Pb^{..}$-Ions geschlossen. Die so 30^0 unterhalb des Chlorbleischmelzpunktes gefundene Diffusionskonstante von 0,029 $cm^2\,Tag^{-1}$ stimmt gut mit der berechneten überein und macht es zumindest sehr wahrscheinlich, daß auch in den anderen Fällen die aus den Leitfähigkeitsdaten berechneten Platzwechselkonstanten von den tatsächlichen nicht sehr verschieden sein können [2]).

In Mischkristallen ist in der Regel der Platzwechsel reger als in den Kristallen der Einzelbestandteile, er ist aber auch in diesem Falle in der Kälte verschwindend klein und wird erst bei Temperaturen, die vom Schmelzpunkt nicht sehr weit entfernt sind, ein lebhafter. Zu diesem Schlusse ist bereits Tammann [3]) auf anderem Wege gelangt. Das umfassende von ihm gesammelte Material über das Verhalten von Mischkristallen gegenüber chemischen Einwirkungen u. dgl. läßt sich eben nicht anders deuten, wie durch die Annahme eines merklichen Platzwechsels zwischen den Atomen des Mischkristalles bei hohen, aber noch unterhalb des Schmelzpunktes liegenden Temperaturen, und dessen gänzliches Ausbleiben in der Kälte. Daß z. B. ein aus $NaNO_3$ und $AgNO_3$ bestehender Mischkristall zu seiner Homogenisierung, wie Tammann [3]) fand, eine längere Zeit braucht, als der aus NaCl und AgCl bestehende, gleichfalls 50^0 unterhalb seines Schmelzpunktes erhitzte Mischkristall, läßt sich aus den Leitfähigkeitsangaben [4]) voraussagen; im ersteren Falle ist eben die Leitfähigkeit und somit die Geschwindigkeit des Platzwechsels um eine Größenordnung geringer als im Falle der Halogenide.

Wien, Institut für Radiumforschung, April 1920.

---

[1]) Bei diesem Verfahren kann eine etwaige Anisotropie der Leitfähigkeit nicht beobachtet werden.

[2]) Näheres enthält eine demnächst in den Wien. Ber. erscheinende Abhandlung.

[3]) G. Tammann, ZS. f. anorgan. und allgem. Chem. **107**, 1, 1919.

[4]) Von A. Benrath, ZS. f. phys. Chem. **64**, 693, 1908 und A. Benrath und J. Wainoff, l. c.

Über die physikalischen Voraussetzungen der Wahrscheinlichkeitsrechnung.

Von **Hans Reichenbach.** — Mit vier Abbildungen.

(Eingegangen am 25. Mai 1920.)

§ 1. Die Axiome. Das physikalische Problem der Wahrscheinlichkeitsrechnung ist von dem mathematischen durchaus verschieden. Während es der Mathematik darum zu tun ist, ein System von Sätzen auszubauen, dessen Grundlagen durch Definitionen willkürlich und unbeweisbar festgelegt sind, handelt es sich für die Physik darum, solche Vorgänge der Wirklichkeit aufzufinden, auf die diese Definitionen und daher die abgeleiteten Sätze anwendbar sind. Bereits die einfachsten Wahrscheinlichkeitsmechanismen, die wie das Würfelspiel und das Roulettespiel als Beispiele von den Mathematikern viel benutzt werden, stellen physikalische Vorgänge dar, und es ist durchaus problematisch, warum sie gerade die vielbenutzte Mustereigenschaft besitzen. Man muß vielmehr vermuten, daß hier eine Voraussetzung gemacht wird, die die Mathematiker nicht bemerken, weil sie in das mathematische Problem nicht eingeht, und die aufzudecken eine physikalische Angelegenheit ist. Obgleich jene Mechanismen sonst physikalisch durchaus uninteressant sind, ist es deshalb zweckmäßig, sie für die Physik des Wahrscheinlichkeitsproblems zu analysieren, denn in ihnen wird sich sicherlich die vermutete Voraussetzung am einfachsten zeigen.

Ausgehend von diesen Gedanken, konnte ich bereits in einer 1914 vollendeten Arbeit zu einer Aufdeckung dieser Voraussetzung kommen, die ich als Prinzip der Wahrscheinlichkeitsfunktion formulierte; und indem ich diese Voraussetzung in den Zusammenhang erkenntniskritischer Überlegungen stellte, konnte ich in ihr ein notwendiges Prinzip physikalischer Erkenntnis nachweisen, das als Prinzip der Verteilung neben das Kausalprinzip als Prinzip der Verknüpfung gesetzt werden muß [1]). Ich hatte es aber bisher unterlassen, da meine früheren Arbeiten über diesen Gegenstand vorwiegend auf die philo-

[1]) Der Begriff der Wahrscheinlichkeit für die mathematische Darstellung der Wirklichkeit, Dissertation Erlangen 1915, abgedruckt in ZS. f. Philosophie u. philosophische Kritik 1917, Bd. 161. Vgl. auch: Die physikalischen Voraussetzungen der Wahrscheinlichkeitsrechnung, Naturwissenschaften 8, 46, 1920 und: Philosophische Kritik der Wahrscheinlichkeitsrechnung, Naturwissenschaften 8, 146, 1920.

sophische Bedeutung des Prinzips gerichtet waren, die zu der Aufstellung dieses Prinzips führenden physikalischen Überlegungen in aller Schärfe zu veröffentlichen, und möchte dies in den vorliegenden Ausführungen nachholen.

Wir stellen das folgende Axiom an die Spitze:

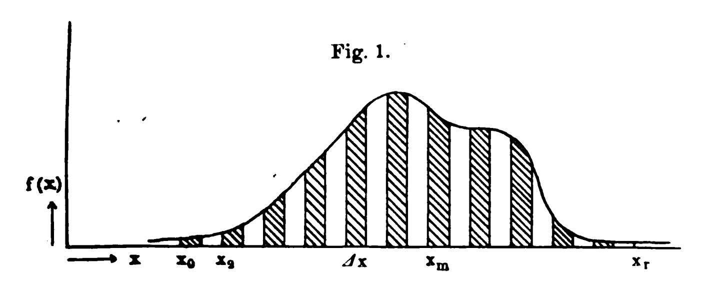
Axiom I. Jede physikalische Größe x, die durch irgend einen Vorgang oder Mechanismus wiederholt realisiert wird, nimmt verschiedene Werte an, deren Häufigkeit durch eine Wahrscheinlichkeitsfunktion bestimmt ist, derart, daß die relative Häufigkeit oder Wahrscheinlichkeit für jedes beliebige Intervall x_1 bis x_2 gegeben ist durch

$$\left(\frac{h}{N}\right)_{\lim N=\infty} = W = \int_{x_1}^{x_2} f(x)\,d\,x.$$

h ist die Anzahl der in das Intervall fallenden Werte x, N die Gesamtzahl der Wiederholungen, $f(x)$ ist eine Wahrscheinlichkeitsfunktion.

Wir fügen dem ein zweites Axiom hinzu, das sich auf die Kombination von Größen bezieht:

Axiom II: Für die Häufigkeit von Kombinationen mehrerer Größen, die nicht in einer eindeutigen Abhängigkeit[1]) stehen, gilt eine Wahr-



scheinlichkeitsfunktion $\varphi(x, y \ldots)$ derart, daß die relative Häufigkeit in einem Kombinationsgebiet $\sigma = (x_2 - x_1)(y_2 - y_1) \ldots$ sich bestimmt durch

$$\left(\frac{h}{N}\right)_{\lim N=\infty} = W = \int_{x_1}^{x_2}\int_{y_1}^{y_2} \ldots \varphi(x, y \ldots)\,d\,x\,d\,y \ldots$$

Zusatz: Ist eine Wiederholungsreihe einer Größe gegeben, und greift man aus ihr beliebige Teilfolgen heraus, so soll jede Teilfolge

[1]) Nicht eindeutige Abhängigkeiten sind z. B. elastische Verbindungen, vgl. § 5. Aber es fallen natürlich auch alle unabhängigen Größen unter diesen Begriff.

bereits als Wiederholungsreihe gelten können, und mehrere solche Teilfolgen sollen als Reihen von nicht eindeutig abhängigen Größen angesehen werden können (vgl. § 5, Zusatz).

Dabei sollen die Wahrscheinlichkeitsfunktionen $f(x)$, $\varphi(x, y \ldots)$, $\psi(x+y)$ usw. (wir bezeichnen im folgenden Wahrscheinlichkeitsfunktionen stets mit den Buchstaben f, φ, ψ) folgende Eigenschaften haben:

a) sie sind stetig[1]).

b) sie sind reell und überall positiv oder $= 0$,

c) $\int\limits_{-\infty}^{\infty} f(x)\,dx =$ endlich, normiert $= 1$.

$$\int\int\limits_{\infty}^{\infty} \ldots \varphi(x, y \ldots)\,dx\,dy = \text{endlich, normiert} = 1.$$

Wir wollen zeigen, daß diese Axiome zur Erklärung der einfachen physikalischen Wahrscheinlichkeitsmechanismen hinreichend sind, und die dazu nötigen mathematischen Sätze über Wahrscheinlichkeitsfunktionen ableiten.

§ 2. **Poincarés Satz und Zurückführung der Wahrscheinlichkeitsfaktoren auf eine Wahrscheinlichkeitsfunktion**[2]). $f(x)$ sei eine Wahrscheinlichkeitsfunktion. Die Abszisse sei in kleine gleiche Intervalle Δx eingeteilt, die von einem beliebigen Nullpunkt nach beiden Seiten gezählt sind. Wir vergleichen (Fig. 1) die Summe der schraffierten und die der nicht schraffierten Streifen. Die Abszisse des Anfangspunktes sei x_m bzw. x_{m+1}, wo

$$m = 0, +2, +4, + \cdots + \infty.$$

Dann gilt:

$$\lim_{\Delta x = 0} \sum_{m=0}^{m=+\infty} \int\limits_{x_m}^{x_{m+1}} f(x)\,dx = \lim_{\Delta x = 0} \sum_{m=0}^{m=\pm\infty} \int\limits_{x_{m+1}}^{x_{m+2}} f(x)\,dx. \qquad (1)$$

Zum Beweise trenne ich rechts und links ein Stück von der Funktion ab, so daß ich den Beweis nur für ein endliches Intervall zu führen

---

[1]) Treten einzelne Unstetigkeitsstellen auf, die insgesamt eine Menge vom Lebesgueschen Maß Null nicht überschreiten, so wird an den folgenden Beweisen nichts geändert. Man kann diese Punkte durch beliebig kleine Intervalle einschließen, für die übrigen Teile der Funktion die gegebenen Beweise anwenden und, da diese Punkte beliebig wenig zum Integral beitragen, zur Grenze für die ganze Funktion übergehen.

[2]) Poincaré hat diesen Satz bewiesen und auf das Roulettespiel angewandt. Calcul des Probabilités, Paris 1912, Gauthier-Villars, S. 149. Er setzt jedoch Differenzierbarkeit von $f(x)$ voraus. Ich gebe im folgenden der Vollständigkeit halber einen Beweis, der sich mit der allgemeineren Voraussetzung der Stetigkeit begnügt. Vgl. auch die vorangehende Anmerkung.

habe. Da nach Voraussetzung c) die rechts und links abgetrennte Fläche beliebig klein wird, wenn die Trennungslinien weit genug herausgerückt werden, so trägt sie zum Integral beliebig wenig bei und kann nachher wieder hinzugefügt werden, ohne daß ein wesentlicher Fehler entsteht. Der Beweis braucht also nur für ein endliches Intervall x_0 bis x_r erbracht zu werden; x_0 sei die Abszisse des linken Endes.

Ich fasse je zwei aufeinanderfolgende Flächenstreifen zusammen. Die Schwankung von $f(x)$ im Intervall $2\varDelta x$ sei δ, dann ist die Differenz der beiden Flächenstreifen kleiner als

$$2\varDelta x\delta. \tag{2}$$

Da $f(x)$ stetig ist, ist es innerhalb des Intervalls x_0 bis x_r auch gleichmäßig stetig, also existiert ein Höchstwert η für alle δ. Die Differenz der beiden Ausdrücke (1) wird also kleiner als

$$\frac{r}{2}\,2\varDelta x\eta. \tag{3}$$

Geht man jetzt zur Grenze $\varDelta x = 0$ über, so strebt das Produkt $r\varDelta x$ nach dem endlichen Wert $x_r - x_0$, während η wegen der Stetigkeit von $f(x)$ nach Null geht. Also verschwindet im limes diese Differenz, und (1) ist bewiesen.

Dieser Satz stellt die Überleitung von der Wahrscheinlichkeitsfunktion zu den Wahrscheinlichkeitsfaktoren her. Zählt man die in die schraffierten Intervalle fallenden Größenwerte als Treffer „schwarz“, und die in die nicht schraffierten Intervalle fallenden Werte als Treffer „weiß“, so gilt für weiß und schwarz je der Wahrscheinlichkeitsfaktor $p = {}^1/_2$. Auf diese Faktoren sind dann die mathematischen Sätze der Wahrscheinlichkeitsrechnung anwendbar. Ein Mechanismus nach diesem Prinzip ist z. B. das Roulettespiel. x ist dann der in Vielfachen von 2π gezählte Umdrehungswinkel Ω des Zeigers, und die Intervalle $\varDelta x$ entsprechen den roten und schwarzen Sektoren. Der Grenzübergang läßt sich durch zunehmende Verkleinerung der Sektoren mit beliebiger Näherung physikalisch realisieren. Vorausgesetzt wird für diese Darstellung allerdings, daß der Zeiger vor jedem Ablauf in eine feste Nullstellung gebracht wird, denn sonst würde der gleiche Wert x nicht immer dem gleichen Intervall $\varDelta x$ entsprechen. Von dieser Voraussetzung werden wir uns erst im § 8 befreien.

Ein ganz entsprechender Satz gilt, wenn mehr als zwei Scharen von Intervallen gebildet werden, solange die Zahl der Scharen endlich bleibt. Das liegt z. B. beim Würfelspiel vor. Die Periode, innerhalb



der sich jedes Intervall einmal wiederholt, umschließt hier sechs Intervalle. Sie muß für den Grenzübergang beliebig verkleinert werden können. Für das Roulettespiel ist dies durch Verkleinerung der Sektoren möglich, wie der Grenzübergang aber für andere Fälle physikalisch durchgeführt werden kann, soll in § 4 gezeigt werden.

Mit der Zurückführung der Wahrscheinlichkeitsfaktoren auf eine Wahrscheinlichkeitsfunktion ist auch das Additionstheorem der Wahrscheinlichkeitsfaktoren erklärt. Denken wir uns z. B. die Wahrscheinlichkeitsfunktion für den Würfel nach dem Muster der Fig. 1 gezeichnet und sechs Scharen von gleichen Intervallen abgeteilt, so ist die Wahrscheinlichkeit, mit dem Würfel entweder „zwei" oder „vier" zu treffen, durch die Summe der entsprechenden Streifenscharen dargestellt, also gleich der Summe der Einzelwahrscheinlichkeiten. Das Additionstheorem bedarf also keines besonderen physikalischen Axioms.

Ebenso ist das Auftreten ungleicher Wahrscheinlichkeitsfaktoren, die sich nicht auf eine Summe endlich vieler gleicher Faktoren zurückführen lassen und bei der sogenannten geometrischen Wahrscheinlichkeit vorkommen, erklärt. Ist z. B. bei einem Roulettespiel jeder schwarze Sektor π mal so groß wie ein roter, so wird auch der entsprechende Wahrscheinlichkeitsfaktor π mal so groß, weil die betreffende Streifenschar π mal so groß wird. Diese Frage verliert alle Problematik, weil auch die Gleichwahrscheinlichkeit auf geometrisch darstellbare Längen, nämlich die Intervalle Δx, zurückgeführt wird. Damit verschwindet auch das Geheimnis, das die Wahrscheinlichkeitsrechnung immer über die Definition der „gleichmöglichen Fälle" gelegt hat.

§ 3. **Verallgemeinerung des Poincaréschen Satzes.** Der abgeleitete Satz läßt sich noch verallgemeinern. Er gilt unter gewissen Bedingungen auch dann noch, wenn die Intervalle Δx nicht alle gleich sind, sondern mit ihrem Anfangswert x wachsen oder kleiner werden. Wir denken uns die Intervalle Δx als Ordinaten aufgetragen in einer Figur, deren Abszissen die zugehörigen Anfangswerte der Δx sind, und die Endpunkte der Ordinaten durch einen Polygonzug verbunden. Die Abhängigkeit der Δx von x soll dabei folgende Eigenschaften haben. Vergrößern wir die Anzahl r der Intervalle Δx, so soll auch die obere Grenze $\overline{\Delta x}$ aller Größen Δx nach 0 konvergieren. Unter dieser Bedingung wird auch die durch dieses Schema definierte Kurve für die Grenze $\overline{\Delta x} = 0$ stetig sein; denn solange r noch endlich ist, ist die Kurve als Polygonzug gewiß stetig, und wenn $r = \infty$ wird, ist die Kurve völlig in die X-Achse gelegt, also ihre Schwankung



überall $= 0$. Außerdem soll die Anzahl n der Maxima und Minima dieser Kurve immer endlich sein, auch für die Grenze $\overline{\Delta x} = 0$. Unter diesen Bedingungen läßt sich der Satz des vorigen Paragraphen wieder ableiten.

In der Differenz (2) tritt jetzt noch ein Zusatzglied auf. Ist

$$\Delta x_{m+1} - \Delta x_m = \varepsilon_m \tag{4}$$

die Differenz zweier aufeinanderfolgender Intervalle Δx, so wird dieses Zusatzglied für zwei aufeinanderfolgende Flächenstreifen von der größten Höhe $y_m = f(x_m)$ gleich

$$y_m \, \varepsilon_m$$

und anstatt (3) tritt

$$\frac{r}{2} \cdot 2 \Delta x \cdot \eta + y_{\max} \sum \varepsilon_m, \tag{5}$$

wo $y_{\max}$ den Maximalwert aller Ordinaten $f(x)$ bedeutet. Wir betrachten nun in Fig. 2 ein Kurvenstück zwischen einem Maximum und

Fig. 2.

einem Minimum, von a bis b. Dort gilt, wenn Δx_1 das größte Δx bedeutet:

$$\begin{aligned}
\Delta x_1 \quad &- \Delta x_2 = \varepsilon_1 \\
\Delta x_2 \quad &- \Delta x_3 = \varepsilon_2 \\
&\cdots\cdots\cdots \\
\Delta x_{r-1} &- \Delta x_r = \varepsilon_{r-1} \\
\hline
\Delta x_1 \quad &- \Delta x_r = \sum_1^{r-1} \varepsilon \gtreqless \sum_a^b \varepsilon_m
\end{aligned}$$

und, da Δx_r positiv,

$$\sum_a^b \varepsilon_m \lesseqgtr \Delta x_1.$$

Ist nun die Anzahl aller Maxima und Minima zusammen $= n$, und $\overline{\Delta x}$ die obere Grenze der Δx, so wird für das ganze Gebiet

$$\sum \varepsilon_m \lesseqgtr n \overline{\Delta x}.$$

Dies geht mit $\overline{\Delta x}$ nach 0, also wird auch das zweite Glied in (5) für sinkendes Δx zu 0.

§ 4. **Eine spezielle Form einer Wahrscheinlichkeitsfunktion und eine zweite Art des Grenzüberganges.** Aus der Existenz von $f(x)$ läßt sich unter Umständen die Existenz einer Wahrscheinlichkeitsfunktion von der speziellen Form

$$f(y) = \text{konst.} \tag{6}$$

für eine mit x zusammenhängende Größe y ableiten. Wir nahmen für das Roulettespiel eine Funktion $f(\Omega)$ des Drehungswinkels Ω an, wobei dieser in Vielfachen von 2π gezählt war. Denken wir uns jetzt den Kreis in n gleiche Sektoren $\omega_1 \dots \omega_n$ eingeteilt, so entspricht jedem solchen Sektor bereits eine Schar von Intervallen der Größe Ω. Dies entspricht der Fig. 1, nur daß hier nicht zwei Scharen, sondern n Scharen von Intervallen gebildet werden. Sind die Sektoren ω klein gegen die in Betracht kommenden Schwankungen der Größe Ω — und dies ist beim Roulettespiel gewiß erfüllt, da Ω für die einzelnen Spielvorgänge um zahlreiche Umdrehungen variiert —, so ist die Wahrscheinlichkeit für jeden Sektor nahezu gleich. Wären die Sektoren verschieden groß, so wäre die Wahrscheinlichkeit ihrer Größe proportional. Also gilt

$$\int_0^\omega f(\omega)\,d\omega = k\,\omega \quad \text{oder} \quad f(\omega) = \text{konst.} \tag{7}$$

Eine Schwierigkeit entsteht jedoch aus der Frage des Grenzübergangs. Für die Fig. 1 konnten wir diesen vollziehen, indem wir die Periode aus einem roten und einem schwarzen Streifen verkleinerten. Analog müßten wir jetzt die Zahl n der Sektoren ω festhalten, und mit der Verkleinerung von ω auch die Periode $\omega_1 + \dots + \omega_n$ verkleinern. Aber das dürfen wir offenbar nicht, wenn wir auf die Form (7) kommen wollen. Darum wählen wir einen anderen Weg. Vergrößern wir die mittlere Anfangsgeschwindigkeit des Zeigers, so verschiebt sich die Kurve $f(\Omega)$ auf der Achse nach rechts. Gleichzeitig aber wird sie flacher, denn sie dehnt sich über einen größeren Wertbereich aus; dadurch wird ihre maximale Schwankung (allgemeiner: die obere Grenze ihrer Schwankung, aber wir dürfen annehmen, daß die obere Grenze immer auch angenommen wird) in den Intervallen ω kleiner sein, als bei der früheren Lage der Kurve in den gleich großen Intervallen ω. Durch Wahl der mittleren Anfangsgeschwindigkeit läßt sich also die Genauigkeit der Formel (7) beliebig groß machen. Mehr läßt sich allerdings nicht erreichen, da es eine unendlich große Geschwindigkeit nicht gibt; aber eine vollkommene Präzision läßt sich für Wahrscheinlichkeitsmechanismen niemals herstellen, auch nicht für den Grenzübergang durch Verkleinerung der Periode nach Fig. 1, da es unendlich kleine Sektoren physikalisch nicht gibt. Einen Beweis für die Abflachung der Kurve $f(\Omega)$ mit zunehmender mittlerer Anfangsgeschwindigkeit werden wir in § 9 geben [1]).

---

[1]) Für Wahrscheinlichkeitsfunktionen der speziellen Form (6) finden sich zahlreiche Beispiele bei Smoluchowski, Über den Begriff des Zufalls und den

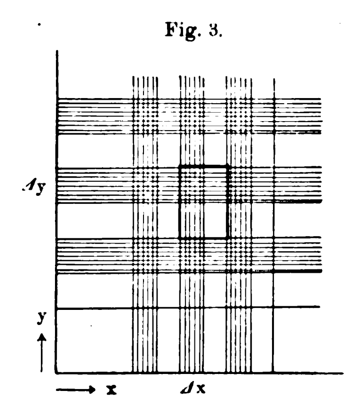


§ 5. **Ausdehnung des Poincaréschen Satzes auf mehrere Variable und das Multiplikationstheorem der Wahrscheinlichkeitsfaktoren.** Ein dem Poincaréschen entsprechender Satz läßt sich ableiten, wenn die Wahrscheinlichkeitsfunktion sich auf mehr als eine, etwa auf m Variable bezieht. Sie sei

$$\varphi(r, y \ldots)$$

und als Ordinate aufgetragen über der Ebene $x, y \ldots$ im $(m+1)$ dimensionalen Raume. In der Fig. 3 ist die xy-Ebene für zwei Variable gezeichnet. Wieder seien gleiche Intervalle Δx, von diesen verschiedene, aber unter sich gleiche Δy usw. abgeteilt, über den dadurch entstehenden Rechtecken $\Delta \sigma = \Delta x \Delta y \ldots$ seien die prismatischen Säulen bis zur Fläche $\varphi(x, y \ldots)$ errichtet. Teilt man die Intervalle in zwei Scharen ein, so entstehen 2^m Scharen von prismatischen Säulen. Wir betrachten wieder nur ein endliches Gebiet σ in der Ebene $x, y \ldots$, der Einfluß des Integrals über den Rest der Fläche φ läßt sich dann durch Wahl des Gebietes beliebig klein machen (§ 1, Forderung c). Die Anzahl der Intervalle $\Delta x, \Delta y \ldots$ sei $r, s \ldots$ Ist dann η die größte Schwankung der Ordinaten $\varphi(x, y \ldots)$ im betrachteten

Fig. 3.



Gebiet, bezogen auf einen zusammengehörigen Komplex von 2^m Säulen (in Fig. 3 stark umrahmt), so wird die Differenz zweier beliebiger Scharen von Säulen kleiner als

$$\eta\, 2^m \Delta x \Delta y \cdots \frac{r}{2} \cdot \frac{s}{2} \cdots = \eta \cdot \Delta \sigma \cdot R,$$

wo $\Delta \sigma$ das einzelne Rechteck in der Ebene und $R = r.s \ldots$ die Anzahl dieser Rechtecke bedeutet. Hier ist das Produkt der Faktoren

---

Ursprung der Wahrscheinlichkeitsgesetze in der Physik, Naturwissenschaften 1918, S. 253, Planckheft. Smoluchowski zeigt dort (allerdings ohne auf die Frage des Grenzübergangs einzugehen), daß die spezielle Funktion $f(y) =$ konst. immer dann entsteht, wenn die Kausalrelation $y = k(x)$ zwischen y und seiner Ursache x oszillierenden Charakter hat, und außerdem für x eine Wahrscheinlichkeitsfunktion $f(x)$ von beliebiger Form besteht. Smoluchowski beschränkt dann den Begriff des Zufalls auf derartige spezielle Wahrscheinlichkeitsfunktionen. Es muß demgegenüber betont werden, daß das erkenntnistheoretische Problem der Wahrscheinlichkeit und des Zufalls gerade in der Existenz von $f(x)$ liegt, und daß die Existenz dieser Funktion sich aus dem Kausalitätsbegriff nicht ableiten läßt.



rechts von η gleich dem Flächeninhalt des Ebenenstückes σ in dem betrachteten Gebiet, also geht der ganze Ausdruck mit η nach 0. Mit Verkleinerung der Intervalle Δx, $\Delta y \ldots$ lassen sich also die Säulenscharen mit beliebiger Annäherung nahezu gleich machen.

Der Satz gilt auch, wenn auf jeder Achse mehr als zwei Scharen von Intervallen abgeteilt sind. Auch darf der Grenzübergang entweder durch Verkleinerung der Periode, wobei die Anzahl n der Scharen festgehalten bleibt, oder durch Verflachung der Funktion nach § 4 vollzogen werden[1]).

Auch hier läßt sich eine Verallgemeinerung nach dem Muster des § 3 durchführen. Man muß dazu voraussetzen, daß die Rechtecke $\Delta \sigma$ eine obere Grenze haben, die nach 0 konvergiert, und daß die Fläche, die entsteht, wenn man über jedem solchen Rechteck seine eigene Größe als Ordinate aufträgt, nur eine endliche Anzahl Maxima und Minima besitzt. Der Beweis erfolgt dann genau entsprechend § 3.

Der abgeleitete Satz wird maßgebend für die Wahrscheinlichkeit von Kombinationen. Seien z. B. zwei Roulettespiele nebeneinander aufgestellt, so existiert für ihre Umdrehungswinkel Ω_1 und Ω_2 eine Wahrscheinlichkeitsfunktion $\varphi(\Omega_1, \Omega_2)$. Dann ist die Anzahl der Kombinationstreffer „schwarz—rot", „rot—rot" usw. je durch eine Schar von prismatischen Säulen bis zur Fläche $\varphi(\Omega_1, \Omega_2)$ gegeben, also wird der Wahrscheinlichkeitsfaktor jeder Trefferkombination $p = p_1 p_2 = {}^1/_4$, weil hier $p_1 = p_2 = {}^1/_2$ ist. Haben die p_1, p_2 andere Werte, wäre etwa jedes zweite Δ doppelt so groß, so daß die Wahrscheinlichkeit des Treffers „rot" gleich ${}^2/_3$ und die des Treffers „schwarz" gleich ${}^1/_3$ wäre, so gilt die Multiplikation ebenfalls, sie folgt unmittelbar aus der geometrischen Tatsache, daß das Rechteck $\Delta\sigma = \Delta x \Delta y$ ist. Danach ist die Existenz einer Wahrscheinlichkeitsfunktion $\varphi(x, y \ldots)$ hinreichende Voraussetzung dafür, daß das Multiplikationstheorem unabhängiger Wahrscheinlichkeits**faktoren** angewandt werden darf. Während für das Additionstheorem das Axiom I hinreichend war, muß für das Multiplikationstheorem das Axiom II hinzukommen. Bemerkenswert ist, daß dazu die Unabhängigkeit der Größen $x, y \ldots$ nicht notwendig ist. Seien z. B. die beiden Roulette-

[1]) Ein ähnlicher Satz läßt sich ableiten, wenn die Intervalle Δy festgehalten werden und nur Δx nach 0 geht; dann lassen sich zwei Scharen von Säulenstreifen $x =$ konst. einander gleich machen. Aber das wäre nichts Neues gegenüber § 2. Denn wie wir in § 6 zeigen werden, folgt aus $\varphi(x, y)$ die Existenz von $f(x)$ durch partielle Integration, und dieser Satz würde dann mit dem Poincaréschen Satz für $f(x)$ identisch.



zeiger durch einen Transmissionsriemen verbunden, der eine beträchtliche Schlüpfung hat, so gilt für „rot“ und „schwarz“ immer noch das Multiplikationstheorem, obgleich Ω_1 und Ω_2 in gewissem Grade abhängig sind. Erst wenn jede Schlüpfung fehlt, gilt für die Wahrscheinlichkeitsfaktoren die Multiplikationsregel nicht mehr; aber dann sind Ω_1 und Ω_2 in eindeutiger Abhängigkeit, und es existiert auch keine Wahrscheinlichkeitsfunktion $\varphi(\Omega_1, \Omega_2)$ (Axiom II), sondern diese Fläche ist in eine Kurve ausgeartet, deren Projektion in die $\Omega_1 \Omega_2$-Ebene die durch die eindeutige Kuppelung gegebene Funktion $k(\Omega_1 \Omega_2) = 0$ ist. Die Unabhängigkeit der Wahrscheinlichkeitsfaktoren besagt also physikalisch etwas anderes als die Unabhängigkeit der Vorgänge. Wir werden in § 7 für unabhängige Vorgänge das Multiplikationstheorem der Wahrscheinlichkeitsfunktionen ableiten; dies besagt also etwas anderes als das Multiplikationstheorem der Wahrscheinlichkeitsfaktoren.

Zusatz. Die Wahrscheinlichkeitsrechnung wendet das Multiplikationstheorem der Wahrscheinlichkeitsfaktoren nicht nur auf die Kombination verschiedener Vorgänge an, sondern auch auf die Kombination verschiedener Treffer innerhalb derselben Wiederholungsreihe. Z. B. ist die Wahrscheinlichkeit, mit einem Würfel zweimal nacheinander vier zu treffen, gleich $^1/_6 \cdot {}^1/_6 = {}^1/_{36}$. Wenn auch dieses Multiplikationstheorem gelten soll, müssen sich innerhalb der Trefferfolge einzelne Teilfolgen herausgreifen lassen, die sich dann wie Folgen verschiedener Größen $x, y \ldots$ miteinander durch ein $\varphi(x, y \ldots)$ kombinieren lassen. Darum wurde dem Axiom II der Zusatz angefügt. Gleichzeitig enthält dieser Zusatz eine Vorschrift über die Art, wie die Annäherung einer endlichen Wiederholungsreihe an eine Wahrscheinlichkeitsfunktion erfolgt.

§ 6. Zusammenhang der Axiome I und II und mehrere aus II abgeleitete Wahrscheinlichkeitsfunktionen. Wir betrachten zwei physikalische Ereignisse, in dem einen soll eine physikalische Größe x, in dem anderen eine Größe y realisiert sein. Wenn diese Ereignisse wiederholt stattfinden, so möge für jede der Größen eine Wahrscheinlichkeitsfunktion $f(x)$ bzw. $f(y)$ existieren. Daraus folgt noch nicht, daß auch eine Wahrscheinlichkeitsfunktion $\varphi(x, y)$ existiert. Ist z. B. ein bestimmter Wert x stets mit dem Auftreten eines bestimmten Wertes y verbunden, so existiert keine derartige stetige Funktion. Zwar würden wir in diesem Falle die Größen abhängig nennen. Aber wenn dies mehr sein soll als eine Definition, wenn unter Abhängigkeit ein physikalischer Zusammenhang verstanden werden soll, so läßt sich gar nicht beweisen, daß nicht auch unabhängige

Größen diese Merkwürdigkeit zeigen. Es ist eine ganz neue Behauptung, wenn wir die Existenz einer Funktion $\varphi(x, y)$ annehmen. Wir stellen diese Funktion nicht nur für unabhängige Größen auf — für solche nimmt sie nur eine besondere Form an, vgl. § 7 —, sondern auch für nicht eindeutig abhängige Größen. Darum ist das Axiom II nicht aus dem Axiom I abzuleiten.

Jedoch läßt sich umgekehrt aus der Existenz von $\varphi(x, y)$ die Existenz der einzelnen Wahrscheinlichkeitsfunktionen $f(x)$ und $f(y)$ ableiten. Wir verstanden unter $f(x)$ die Verteilungsfunktion, welche jedem Wert x eine bestimmte Häufigkeit zuordnet. Tritt nun x nur in Kombination mit y auf, so ist diese Häufigkeit gleich der Zahl derjenigen Kombinationen, in denen x denselben Wert hat, aber y variiert. Darum wird

$$f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x, y)\, d\, y. \tag{8}$$

Bei dieser Integration wird x konstant gehalten und es tritt also als Parameter auf. Da nun φ eine stetige Funktion dieses Parameters ist, so ist auch das Integral eine solche, und es besitzt danach die Eigenschaft a) der in § 1 definierten Wahrscheinlichkeitsfunktion. Es besitzt aber auch die Eigenschaft b), denn φ ist als Wahrscheinlichkeitsfunktion selbst überall positiv und reell. Da ferner φ nach Forderung c) ein endliches Doppelintegral besitzt, so ist auch

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\, d\, x,$$

das nach (8) gleich diesem Doppelintegral wird, endlich, und wegen der für φ geltenden Normierung gleich 1. Damit ist bewiesen, daß, wenn eine Wahrscheinlichkeitsfunktion $\varphi(x, y)$ existiert, auch die einzelnen Wahrscheinlichkeitsfunktionen $f(x)$ und $f(y)$ existieren. Dieser Schluß läßt sich leicht auf mehr als zwei Variable ausdehnen; er besagt dann z. B., daß aus der Existenz von $\varphi(x, y, z)$ die Existenz von $f(x)$ usw., aber auch von $\varphi(x, y)$, $\varphi(x, z)$ usw. folgt. Darum ist das Axiom I in dem Axiom II enthalten; wenn wir es besonders formulierten, so geschah dies nur, um den Gedanken des Wahrscheinlichkeitsaxioms für den einfachsten Fall besonders deutlich auszudrücken.

Aus der Existenz von $\varphi(x, y)$ läßt sich ferner ableiten, daß eine Wahrscheinlichkeitsfunktion $\psi(x + y)$ existiert. Durch φ wird für jede Kombination x, y eine Häufigkeitszahl angegeben. Bildet man nun für jede Kombination den Summenwert $x + y = s$, so wird der Zahlwert dieser Summe für sehr viele Kombinationen gleich sein. Die Häufigkeitszahl der Summe s ist demnach gleich der Zahl dieser

Kombinationen. Um von φ auf diese Verteilungsfunktion $\psi(s)$ zu kommen, brauchen wir φ nur mit der Nebenbedingung

$$x + y = s \tag{9}$$

zu integrieren [1]). Also wird

$$\psi(s) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x, s - x)\, d\, x. \tag{10}$$

Da φ stetig in bezug auf s ist (denn es war stetig in bezug auf y, und die eingeführte Nebenbedingung ist selbst eine stetige Substitution), ist auch das Integral stetig in bezug auf den Parameter s. Ferner ist ψ überall positiv und reell, denn auch φ besitzt diese Eigenschaft. Und endlich entspricht ψ auch der Forderung c) des § 1, denn es wird

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi(s)\, d\, s = \iint_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x, s - x)\, d\, x\, d\, s = \iint_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x, y)\, d\, x\, d\, y = 1. \tag{11}$$

Damit ist gezeigt, daß die durch (9) und (10) aus der Wahrscheinlichkeitsfunktion $\varphi(x, y)$ abgeleitete Funktion $\psi(s)$ selbst eine Wahrscheinlichkeitsfunktion ist. Auch dieser Satz läßt sich leicht auf mehr als zwei Variable ausdehnen, und es lassen sich noch zahlreiche Kombinationsfunktionen ableiten. Z. B. gilt: wenn $\varphi(x, y, u, v)$ existiert, existiert auch $\psi(s, r)$, wo $s = x + y$ und $r = u + v$. Denn es wird, wenn ich diese beiden Nebenbedingungen in φ einführe,

$$\iint_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x, s - x, u, r - u)\, d\, x\, d\, u = \psi(s, r). \tag{12}$$

$\psi(s, r)$ besitzt dann alle Eigenschaften der Wahrscheinlichkeitsfunktion, was sich genau wie für die einfache Funktion $\psi(s)$ zeigen läßt. Ebenso läßt sich zeigen, daß man statt der Summe s auch eine beliebige differenzierbare reelle Funktion (die natürlich selbst keine Wahrscheinlichkeitsfunktion zu sein braucht)

$$a = a(x, y) \tag{13}$$

einführen kann, und für $\psi(x, a)$ wieder eine Wahrscheinlichkeitsfunktion erhält.

---

[1]) Die Einführung der neuen Veränderlichen s unter das Integralzeichen in (10) fordert noch die Multiplikation mit der Funktionaldeterminante. Jedoch reduziert sich diese wegen (9) auf $\frac{\partial y}{\partial s} = 1$. Das Vorzeichen ist so zu nehmen, daß das Integral positiv wird. Im Falle (13) wird der Ausdruck komplizierter, und es wird dort, wenn y sich aus (13) zu $y = \alpha(a, x)$ berechnet,

$$\psi(x, a) = \varphi(x, \alpha) \cdot \frac{\partial y}{\partial a}.$$

Eine Anwendung der Summenfunktion enthält die Fehlertheorie. Denn sie behandelt das Problem, aus der Wahrscheinlichkeit einzelner Fehler die Wahrscheinlichkeit ihrer Summe zu berechnen. Die Gaußsche Exponentialfunktion ist eine spezielle Form der Summenfunktion und unter der Voraussetzung ableitbar, daß die Zahl der einzelnen Fehler sehr groß ist[1]). Man bemerkt, daß die Existenz einer Summenfunktion $\psi(s)$ an die Existenz einer Kombinationsfunktion $\varphi(x,y)$ gebunden ist; die Existenz der Einzelfunktionen $f(x)$ und $f(y)$ reicht nicht aus, um das Auftreten einer Summenfunktion zu beweisen.

§ 7. **Multiplikationstheorem der Wahrscheinlichkeitsfunktionen.** Für den Fall, daß die beiden Größen x und y voneinander unabhängig sind, läßt sich eine spezielle Form von $\varphi(x,y)$ aufstellen. Wir nennen zwei Größen unabhängig, wenn die speziellen Werte der einen sich nicht ändern, wenn die andere Größe andere Werte annimmt. Das ist zwar niemals zu erreichen, aber in vielen Fällen mit großer Näherung erfüllt. Wir benutzen für den Beweis den Umstand, daß nach § 5 mit der Existenz von $\varphi(x,y)$ auch die gleichzeitige Existenz von $f(x)$ und $f(y)$ gesichert ist. Wir denken uns zunächst $x = x_0 =$ konst. festgehalten, so daß die Funktion die Form $\varphi(x_0, y)$ annimmt. Dabei entsteht eine Verteilung von Kombinationen x_0, y, bei der x überall dasselbe ist und allein y variiert, so daß dies allein für die y eine Verteilung bedeutet. Die Anzahl der Werte y für jedes beliebige Intervall ist aber gleich der Anzahl der Werte x_0, y. Sind nun die Vorgänge unabhängig, so werden (nach Definition) die Werte y nicht beeinflußt durch die Werte x; es muß also dieselbe Verteilung y entstehen, gleichgültig, ob x variiert oder konstant bleibt, oder der Vorgang überhaupt nicht stattfindet. Darum muß die durch $\varphi(x_0, y)$ dargestellte Verteilung der y in jedem Punkt der durch $f(y)$ gegebenen Verteilung entsprechen, ihr also proportional sein; der dabei auftretende Proportionalitätsfaktor k kann noch von x_0, nicht aber von y abhängen. Also gilt, als charakteristisch für unabhängige Vorgänge,

$$\varphi(x_0, y) = k(x_0) f(y).$$

Da dies für jedes beliebige $x = x_0$ gilt (das ist wieder die Forderung der Unabhängigkeit), muß dies eine Identität sein und wir schreiben

$$\varphi(x,y) \equiv k(x) f(y).$$

Dieselbe Überlegung gilt, wenn $y = y_0$ konstant bleibt und x variiert, so daß ebenfalls gilt:

$$\varphi(x,y) = f(x) k(y).$$

---

[1]) Vgl. meine oben genannte erste Arbeit S. 36.

Daraus folgt:

$$k(x) = f(x) \qquad k(y) = f(y),$$

also

$$\varphi(x, y) = f(x) \cdot f(y). \tag{14}$$

§ 8. **Das Würfelproblem als Typus für einen zusammengesetzten Mechanismus.** Wir konnten den in § 2 aufgestellten Satz unmittelbar auf das Beispiel des Roulettespiels anwenden, weil die in dem Satz geforderte Einteilung in gleiche Intervalle durch die Sektoren des Spieles verwirklicht ist. Für andere Wahrscheinlichkeitsmechanismen ist das nicht so einfach. Setzt man z. B. für den Würfel die Fallzeit als diejenige Größe an, deren Verteilungsfunktion stetig ist, so bewirkt die Rotation des Würfels die Einteilung in Intervalle. Aber diese Intervalle sind nicht gleich, weil die Rotationsgeschwindigkeit während des Falles stetig abnimmt. Auch die Verallgemeinerung des § 3 kann hier keinen zureichenden Beweis liefern. Denn eine bestimmte Fallzeit ist nicht mit einer bestimmten Länge des Intervalls verbunden, weil die Anfangsgeschwindigkeit der Rotation variiert, und wegen der Variation der Anfangslage des Würfels kann sogar dieselbe Fallzeit bei derselben Anfangsgeschwindigkeit in ganz verschiedene Intervalle fallen, etwa einmal zur Schar „sechs" und einmal zur Schar „vier" zugeordnet werden. Die Klassifikation der Intervalle in Fig. 1 zu verschiedenen Scharen ist selbst wieder durch den Zufall bestimmt.

Wir müssen deshalb, um dies Problem zu analysieren, auf die Wahrscheinlichkeit von Kombinationen zurückgehen. Wir denken uns die Rotation des Würfels als um drei senkrechte Achsen erfolgend, der Umdrehungswinkel um jede Achse sei Ω_1, Ω_2, Ω_3, gezählt in Vielfachen von 2π. Diese Winkel seien von einer Anfangslage gerechnet, die ein im Würfel festes Koordinatensystem zu Beginn der Rotation in bezug auf die Horizontalebene hat. Einer Kombination Ω_1, Ω_2, Ω_3 entspricht dann eine bestimmte Stellung des Würfels relativ zu dieser Anfangslage, aber da diese noch variieren kann, ist damit noch nicht festgelegt, welche Würfelseite beim Auftreffen des Würfels auf die horizontale Ebene oben liegt. Wir messen deshalb auch noch die Anfangslage des Würfels durch die Winkel ω_1, ω_2, ω_3, um welche die Nullstellungen der Winkel Ω_1, Ω_2, Ω_3 rückwärts gedreht werden müssen, damit das im Würfel feste Koordinatenkreuz in eine feste Richtung der Horizontalebene und ihrer Normalen fällt. Jede bestimmte Kombination $\Omega_1 \Omega_2 \Omega_3 \omega_1 \omega_2 \omega_3$ liefert dann eine bestimmte Würfelseite als Treffer. Es möge nun für die Kombination dieser Größen eine Wahrscheinlichkeitsfunktion $\varphi(\Omega_1 \Omega_2 \Omega_3 \omega_1 \omega_2 \omega_3)$ existieren

(sie wird mehrere Gipfel haben, da die Winkel auch negativ sein können, weil die Rotation in beiden Richtungen erfolgen kann), dann existiert nach § 5 auch eine Wahrscheinlichkeitsfunktion $\psi(\alpha, \beta, \gamma)$, wo $\alpha = \Omega_1 + \omega_1$, $\beta = \Omega_2 + \omega_2$, $\gamma = \Omega_3 + \omega_3$. Daraus folgt nach § 5 die gleiche Wahrscheinlichkeit der Würfelseiten. Allerdings sind die Intervalle $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$, $\Delta\gamma$ durch die Dimensionen des Würfels festgelegt, und lassen sich nicht verkleinern, so daß der Grenzübergang des § 5 hier nicht anwendbar ist. Wir können aber auch auf das Kombinationsproblem $\varphi(\alpha, \beta, \gamma)$ einen Grenzübergang nach § 4 anwenden, indem wir die Rotationsgeschwindigkeit des Würfels vergrößern; denn dadurch wird auch die Fläche $\varphi(\alpha, \beta, \gamma)$ flacher. Eine hinreichende Rechtfertigung hierfür wird erst der folgende Paragraph geben.

Fast alle Wahrscheinlichkeitsmechanismen lassen sich erst durch eine derartige Superposition erklären, da gewöhnlich nicht eine einzelne Größe allein variiert wird. Analysiert man aber diese zusammengesetzten Mechanismen, so findet man immer nur eine fortgesetzte Anwendung der bereits genannten Prinzipien. Auch die oben durchgeführte Behandlung des Roulettespiels ist eine schematische Vereinfachung. Denn im allgemeinen wird der Zeiger nicht vor jedem Ablauf in eine feste Anfangslage gebracht, sondern von der Stelle aus losgeschnellt, wo er sich gerade befindet. Die korrekte Behandlung wäre, gerade wie für den Würfel, folgende. Der Winkel, um den man den Zeiger von seiner zufälligen Anfangsstellung in eine feste zurückdrehen müßte, sei ω. Da ω durch den vorausgegangenen Ablauf des Zeigers entstanden ist, existiert auch eine Wahrscheinlichkeitsfunktion $f(\omega)$. Der Winkel Ω sei von der wirklichen Anfangslage des Zeigers gezählt. Nun sind Ω und ω Größen, die voneinander unabhängig sind und eine Reihe verschiedener Werte annehmen können, also existiert nach Axiom II $\varphi(\Omega, \omega)$. Dann existiert auch $\psi(\Omega + \omega) = \psi(\alpha)$. Erst auf diesen Winkel α dürfen wir die Überlegung des § 2 anwenden.

§ 9. Die Verflachung der Wahrscheinlichkeitskurve durch Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit. Wir müssen noch nach dem Grunde suchen, warum mit der Erhöhung der mittleren Rotationsgeschwindigkeit eine Verflachung der Wahrscheinlichkeitsfunktion eintritt. Denn es handelt sich hier darum, zu zeigen, daß in dieser allerdings einleuchtenden Annahme keine anderen Wahrscheinlichkeitsaxiome enthalten sind als die genannten.

Wir betrachten wieder das Roulettespiel und schließen an § 4 an. Der Umdrehungswinkel Ω des Zeigers ist bestimmt durch die

Anfangsgeschwindigkeit c und mehrere die Bewegung dämpfende Ursachen, die wir als Dämpfung d zusammenfassen. Wir setzen

$$\Omega = g(c, d), \tag{15}$$

wo g natürlich keine Wahrscheinlichkeitsfunktion ist. Wir wissen von g jedenfalls, daß bei gleicher Dämpfung d ein größeres c auch ein größeres Ω erzeugt. Aus (15) folgt umgekehrt

$$d = \gamma(c, \Omega). \tag{16}$$

Die beiden Werte c und d bestimmen mit Ω auch den Haltepunkt des Zeigers; also entspricht jeder Kombination c, d ein bestimmter Treffer. Wir nehmen nun für c und d die Existenz einer Wahrscheinlichkeitsfunktion an

$$\varphi(d, c)$$

und dürfen, da c und d unabhängig voneinander sind, ihr nach § 7 die Form geben

$$\varphi(d, c) = f(d) \cdot f(c). \tag{17}$$

Indem wir (16) einsetzen, folgt:

$$\varphi(d, c) = f[\gamma(c, \Omega)] \cdot f(c) \tag{18}$$

und daraus

$$f(\Omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(c, \Omega)\, dc = \int_{-\infty}^{+\infty} f[\gamma(c, \Omega)]\, f(c)\, dc. \tag{19}$$

Wir wollen beweisen, daß $f(\Omega)$ die Eigenschaft hat, daß ihre maximale Schwankung in vorgegebenen Intervallen $d\Omega$ mit größeren mittleren Werten von c beliebig klein gemacht werden kann.

Wir betrachten zunächst die Fläche

$$f[\gamma(c, \Omega)] = G(c, \Omega). \tag{20}$$

Sie ist keine Wahrscheinlichkeitsfunktion, da erst die Multiplikation mit $f(c)$ nach (18) sie zu einer Wahrscheinlichkeitsfunktion machen würde. Allerdings hängt dieser Faktor nicht von Ω ab, so daß die Schnittkurven $c =$ konst. bereits die Form einer Wahrscheinlichkeitsfunktion haben, also nach beiden Seiten gegen Null gehen. Wir nennen diese Kurven $G_\nu(\Omega)$ aber nicht mit dem Zeichen f der Wahrscheinlichkeitsfunktion, weil sie noch nicht nach Forderung c), § 1 normiert sind. Wir wissen nach unserer Erklärung zu (15), daß für ein größeres c γ und also auch G dieselben Werte annehmen wird, wenn Ω in einem bestimmten Verhältnis vergrößert ist. Also erhalten wir für ein größeres $c =$ konst. eine Querschnittskurve $G_2(\Omega)$, die aus $G_1(\Omega)$ durch eine Dehnung in der Abszisse hervorgeht, während die Ordinaten ungedehnt bleiben. Darum ist $G_2(\Omega)$ flacher als $G_1(\Omega)$, oder bei vorgegebenen Intervallen $d\Omega$ ist die maximale Schwankung s_2 für $G_2(\Omega)$ kleiner als für $G_1(\Omega)$.



Damit ist der Satz noch keineswegs bewiesen, denn $G_1(\Omega)$ hat eine ganz andere Bedeutung als $f(\Omega)$; dieses entsteht nach (19) erst durch eine Summation über sehr viele Kurven $G_\nu(\Omega)$, wobei jede Kurve noch mit einem Häufigkeitsfaktor $f_\nu(c)$ versehen ist. Wir müssen vielmehr zwei durch Integration entstandene Funktionen $f(\Omega)$ vergleichen.

Wir wollen zwei Versuchsreihen miteinander vergleichen, bei denen der mittlere Wert von c verschieden ist; jedoch wollen wir annehmen, daß die Verteilungsfunktionen $f(c)$ in beiden Reihen die gleiche Form haben, etwa die Gaußsche, und gegeneinander nur um ein additives Stück verschoben sind. Diese Annahme bedeutet, daß die streuenden Ursachen für c dieselben geblieben sind, und lediglich die beabsichtigte Vergrößerung des Mittelwertes eintritt. Nennen wir dieses additive Stück z, so wird also

$$f(c-z) \tag{21}$$

die Verteilungsfunktion für c. Wir haben zu beweisen, daß

$$f(\Omega, z) = \int_{-\infty}^{+\infty} f[\gamma(c, \Omega)]\, f(c-z)\, dc \tag{22}$$

die Eigenschaft besitzt, daß sich durch eine Vergrößerung von z die maximale Schwankung s in vorgegebenen Intervallen $d\Omega$ längs der Kurve $z =$ konst. beliebig klein machen läßt. Vorausgesetzt ist dabei nur, daß $\gamma(c, \Omega)$ die für (15) angegebene Eigenschaft besitzt und daß $f(\gamma)$ und $f(c)$ Wahrscheinlichkeitsfunktionen sind.

Wegen der Unabhängigkeit von d und c dürfen wir annehmen, daß bei der Verschiebung des mittleren c $f(d)$ ungeändert bleibt; also ist auch die Gestalt der Fläche (20)

$$f[\gamma(c, \Omega)] = G(c, \Omega)$$

von $f(c)$ unabhängig. Wir denken uns die Koordinatenebene Ω, c dieser Fläche in Streifen von der Breite $d\Omega$ und dc eingeteilt; über jedem dadurch entstehenden Rechteck sei die prismatische Säule bis zur Fläche errichtet. Die Integration (19) entsteht dann, indem wir jede Säule mit ihrer Häufigkeitszahl $f(c)$ multiplizieren und dann längs der Tiefenstreifen $\Omega =$ konst. summieren. Die Häufigkeitszahlen sind von Ω unabhängig und daher längs jedes Breitenstreifens $c =$ konst. dieselben. Da die Häufigkeitszahlen für große und kleine c nach Null gehen (denn $f(c)$ ist eine Wahrscheinlichkeitsfunktion), so dürfen wir die Tiefenstreifen auf ein endliches mittleres Stück beschränken und den Rest vernachlässigen. Das gleiche gilt von den Breitenstreifen, denn in deren Richtung hat die Fläche die Gestalt der Kurven $G_\nu(\Omega)$, und diese haben, wie wir oben ausführten, bereits

die Form von Wahrscheinlichkeitsfunktionen. Die folgenden Betrachtungen beziehen sich also nur auf ein endliches Flächenstück.

Wir fassen zwei benachbarte Tiefenstreifen zu einer Periode p zusammen (Fig. 4). Wir verstehen unter der Schwankung der Säulen a, b die maximale Differenz, die sich zwischen der maximalen Ordinate der einen Säule und der minimalen Ordinate der anderen Säule herstellen läßt. Unter der maximalen Schwankung s_1 längs des Breitenstreifens 1 verstehen wir die größte Schwankung, die auf diese Weise längs des Streifens 1 in einer der Perioden p entsteht. Dann gilt, nach der vorher erwähnten Eigenschaft der Fläche (20),

$$s_1 > s_2 > s_3 > \cdots s_n. \tag{23}$$

Fig. 4.

Infolge der Multiplikation mit dem Häufigkeitsfaktor $f(c)$ wird die in die Integration (19) eingehende Schwankung

$$= f(c_\nu)\, s_\nu.$$

Bei der Integration nach (19) längs der Periode p' setzt sich die resultierende Schwankung S additiv aus den einzelnen Schwankungen $(a_1 - b_1)$, $(a_2 - b_2) \ldots$ zusammen, wenn man diese gegebenenfalls negativ rechnet. Diese sind $\overline{\overline{<}}\, s_1$ bzw. $s_2 \ldots$ Das gilt auch für diejenige Periode p, in der die maximale Schwankung $S_{\max}$ erreicht wird. Da ferner, um die Differenz der Säulen zu bilden, noch mit $d\sigma = dc\,.\,d\Omega$ multipliziert werden muß, wird

$$S_{\max} \overline{\overline{<}} f(c_1)\, s_1\, d\sigma + f(c_2)\, s_2\, d\sigma + \cdots + f(c_n)\, s_n\, d\sigma = \overline{S_{\max}}. \tag{24}$$

Wir verschieben jetzt die Funktion $f(c)$ um ein Intervall $\Delta z = dc$ nach oben, während ihre Form nach der gemachten Voraussetzung erhalten bleibt, und erhalten für diesen Fall

$$S'_{\max} \overline{\overline{<}} f(c_0)\, s_1\, d\sigma + f(c_1)\, s_2\, d\sigma + \cdots + f(c_{n-1})\, s_n\, d\sigma = \overline{S'_{\max}}. \tag{25}$$

Vernachlässigen wir hier das erste Glied und in (24) das letzte, so stellen diese Ausdrücke zwei Summen dar, in denen die gleichen Zahlen $f(c_1) \ldots f(c_{n-1})$ auftreten, nur daß in der zweiten Summe wegen (23) jede Zahl $f(c)$ mit einem kleineren Faktor multipliziert ist. Also gilt:

$$\overline{S'_{\max}} < \overline{S_{\max}}, \tag{26}$$

wobei diese Zeichen eine obere Schranke der maximalen Schwankung bedeuten. Diese Schranke braucht die Schwankung nicht zu erreichen. Gehen wir zur Grenze $d\sigma = 0$ über, indem wir $d\Omega$ und Δz konstant

lassen und nur dc verkleinern, so nähern sich diese Summen wegen der Integrabilität der Funktion (18) endlichen Grenzwerten. Die Eigenschaft (26) bleibt dabei erhalten. Es wird jetzt allerdings, da Δz nicht mehr gleich dc ist, sondern gleich $r . dc$, wo r nach ∞ geht, die Anzahl der in (24) und (25) vernachlässigten letzten Glieder größer. Aber durch hinreichende Ausdehnung des Gebietes σ läßt es sich immer erreichen, daß diese Glieder (wegen der Eigenschaft c der Wahrscheinlichkeitsfunktion) mit sehr kleinen Werten $f(c)$ multipliziert sind, so daß ihr Beitrag zum Integral hinreichend klein wird. Dabei darf Δz beliebig groß sein. Damit ist bewiesen, daß die maximale Schwankung der Funktion $f(\Omega)$ in einer festgehaltenen Intervallteilung $d\Omega$ mit wachsendem mittleren c eine kleinere obere Schranke erhält.

Ist nun bei gegebener Einteilung $d\Omega$ für ein bestimmtes mittleres c eine bestimmte maximale Schwankung S_{max} eingestellt, die kleiner als die zugehörige obere Schranke $\overline{S_{max}}$ ist, so läßt sich durch Vergrößerung der mittleren Geschwindigkeit c immer eine solche obere Schranke $\overline{S'_{max}}$ einstellen, daß

$$\overline{S'_{max}} < S_{max} \tag{27}$$

wird. Damit ist bewiesen, daß sich die Funktion $f(\Omega)$ durch Vergrößerung des mittleren c beliebig verflachen läßt. Wenn wir die Verschiebung von c wieder durch die additive Konstante z charakterisieren, so ist damit die zu (22) geforderte Eigenschaft der Funktion $f(\Omega, z)$ bewiesen.

Erst dadurch ist der Grenzübergang des § 4 als möglich nachgewiesen. Und auch der in § 8 erwähnte Fall des Würfels erfährt erst hierdurch seinen endgültigen Beweis. Zwar sind dort drei Anfangsgeschwindigkeiten der Rotation und drei Umdrehungswinkel $\Omega_1\, \Omega_2\, \Omega_3$ zu unterscheiden. Aber indem man $\Omega_1\, \Omega_2\, \Omega_3$ zu Funktionen der Fallzeit t und der Anfangsgeschwindigkeiten $c_1\, c_2\, c_3$ macht, läßt sich genau die gleiche Überlegung, die wir soeben durchführten, auch auf die größere Zahl von Variablen anwenden.

Wir bemerken, daß dieser Grenzübergang nach (17) an das Auftreten zweier unabhängiger Größen gebunden ist, und daß im einzelnen physikalischen Problem deshalb erst festgestellt werden muß, ob dieser Grenzübergang angewandt werden darf.

§ 10. Anwendung der Sätze auf die letzten Dezimalen einer physikalischen Größe. Ein weiteres Beispiel für die Anwendung dieser Sätze ergibt sich auf folgende Weise. An einem Theodoliten sei der Aufsatz auf eine feste Anfangslage, etwa genau 0°, eingestellt. Drehen wir nun den Aufsatz nach dem Augenmaß

um einen rechten Winkel, so gut wir es schätzen können, so werden wir, wenn wir ablesen, nicht genau 90° getroffen haben. Wiederholen wir die Einstellung, nachdem wir zuvor unter der Lupe genau auf die alte Nullage eingestellt haben, so ergibt sich wieder ein anderer Wert. Wenn wir diesen Versuch oft hintereinander ausführen, so erhalten wir eine Reihe von Werten α, die um 90° gehäuft sind und deren Verteilung sich etwa über $\pm 3°$ erstreckt; ihre Verteilung definiert eine Wahrscheinlichkeitsfunktion $f(\alpha)$, die bei 90° ein Maximum besitzt. Wir wollen aber die gemessenen Werte noch auf eine andere Weise auszählen. Der Horizontalkreis möge in Zehntelgrad geteilt sein, und wir wollen für jede Ablesung nur notieren, welches Zehntel über dem nächst tieferen Teilstrich eines ganzen Grades getroffen wurde. Wir werden dann finden, daß jedes Zehntel gleich oft darankommt.

Diese Eigentümlichkeit erklärt sich nach dem Muster der Fig. 1. Die Zehntel teilen die Funktion $f(\alpha)$ in kleine gleiche Intervalle; die Häufigkeit der Ziffer 3 für das Zehntel ist gleich der einer Schar von Intervallen, die Häufigkeit der Ziffer 4 gleich der einer benachbarten Schar usw. Die Zahl n der Scharen ist hier gleich 10.

Würde man den Winkel α nicht nach dem Augenmaß einstellen, sondern einen festen Winkel, etwa zwischen zwei Turmspitzen, wiederholt messen, indem man den Horizontalkreis festhält und den Aufsatz immer wieder in die Anfangslage zurückdreht, so würden die abgelesenen Werte sich ebenfalls einer Wahrscheinlichkeitsfunktion $f(\alpha)$ einfügen. Aber für die Zehntelgrade würde sich keine Gleichwahrscheinlichkeit einstellen, denn die Einstellung ist viel genauer. Doch ist leicht zu erkennen, daß man nur zu sehr viel kleineren Intervallen überzugehen braucht, um für diese eine ganz gleiche Erscheinung zu erhalten. Daß jetzt auch in der Einstellung der Anfangslage eine Unsicherheit auftritt, indem diese, als bestimmt durch die eine Turmspitze, nicht mehr genauer festgelegt ist als die Endlage, bedeutet keine wesentliche Änderung. Nennen wir die Abweichung der Anfangsstellung des Aufsatzes von einer festen Lage δ und rechnen wir α wieder von der festen Lage aus. Dann setzen wir eine Wahrscheinlichkeitsfunktion $\varphi(\alpha, \delta)$ an; aus dieser läßt sich nach § 7 die Existenz einer Wahrscheinlichkeitsfunktion $\psi(\alpha + \delta)$ ableiten. Auf die Größe $(\alpha + \delta)$ können wir dann dieselbe Betrachtung anwenden, wie vorher auf α.

Die Intervalle brauchen nicht durch Striche auf dem Teilkreis markiert zu sein, sondern es genügt, daß sie durch Rechnung ermittelt werden. Und wir bemerken jetzt, warum für die letzten Dezimalen



einer Messung immer die Gleichwahrscheinlichkeit gelten muß: weil jede der Ziffern bereits einer Schar von Intervallen entspricht, und sich diese nach dem Muster der Fig. 1 zu gleichen Summen zusammenfügen. Ist die näherungsweise Gleichheit der Scharen noch nicht genau genug, so läßt sie sich durch Übergang in eine höhere Dezimale beliebig genau machen.

Wenn man irgend eine physikalische Größe mißt, so erhält man zuerst einige sichere Dezimalen und dann einige unsichere, d. h. bei den sicheren Dezimalen kommen wohl noch Abweichungen vor, aber die Werte häufen sich sichtlich um eine Ziffer. Bei der ersten unsicheren Dezimalen ist vielleicht auch noch eine flache Häufung zu bemerken. Aber dann kommen Ziffern, für die alle Werte gleich oft vorkommen. Diese Eigentümlichkeit können wir jetzt verstehen als bedingt durch die Stetigkeit der Wahrscheinlichkeitsfunktion und die Addition von Häufigkeiten nach dem Schema der Fig. 1. Daß unter diesen Ziffern jeder Wert gleichwahrscheinlich ist, ist auch der Grund, warum es keinen Sinn hat, sie noch in das Meßresultat aufzunehmen, denn nur eine als Häufungsstelle definierte Zahl hat eine physikalische Bedeutung.

Diese Eigentümlichkeit physikalischer Größen darf nicht verwechselt werden mit dem Poincaréschen Logarithmenproblem. Poincaré hat bewiesen [1]), daß die letzten Dezimalen einer Logarithmentafel ebenso oft gerade wie ungerade sein müssen, oder allgemeiner, daß in den letzten Dezimalen alle Werte gleich häufig sein müssen. Aber dabei handelt es sich um ein mathematisches Problem, nicht um ein physikalisches. Für die Logarithmen existiert keine Häufigkeitsfunktion, sondern sie haben fortlaufende Werte, die einer in gleichen Intervallen des Arguments fortlaufenden Teilung entsprechen. Wenn man zeigen kann, daß die dabei entstehenden Werte der Logarithmusfunktion ebenso oft in ein gerades wie in ein ungerades Zahlenintervall fallen, so ist das eine Eigentümlichkeit der Logarithmusfunktion bzw. jeder stetigen Funktion, aber es besagt nichts über die Häufigkeit wirklicher Dinge. Poincaré gibt jedoch dem Problem an einer anderen Stelle [2]) eine andere Wendung. Er sagt, die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein auf gut Glück aufgeschlagener Logarithmus in der fünften Stelle die Ziffer 9 hat, sei $= {}^1/_{10}$, und bezieht sich zum Beweise auf sein Theorem in der ersten Formulierung. Es ist jedoch ein Irrtum, wenn er den Beweis damit

---

[1]) A. a. O., S. 343.

[2]) Wissenschaft und Hypothese, Teubner 1906, S. 190.

erbracht glaubt. Denn das Aufschlagen des Logarithmus ist ein physikalisch-biologischer Vorgang, und es ist durch nichts garantiert, daß dieser Vorgang alle gleich häufigen Ziffern auch gleich häufig trifft. Das läßt sich erst beweisen, wenn man diesen Vorgang nach Analogie der hier gegebenen Beweise auf eine Häufigkeitsfunktion zurückführt, und zeigt, daß die Wahrscheinlichkeitsfunktion, nach der die einzelnen Logarithmen l von der menschlichen Hand getroffen werden, die Form $f(l) =$ konst. hat. Aber dazu gehören Schlüsse von derselben Art, wie wir sie in den hier behandelten Beispielen anwandten [1]). Daß die für physikalische Probleme existierende Wahrscheinlichkeitsfunktion auch für biologische Vorgänge gilt, ist sehr merkwürdig; aber wir haben eine derartige Voraussetzung schon bei den einfachen Wahrscheinlichkeitsspielen gemacht, wenn wir sie von der menschlichen Hand ausgeführt denken. Man erkennt, daß die Regelung durch eine Wahrscheinlichkeitsfunktion eine Eigentümlichkeit der wirklichen Dinge ist, und daß alle mathematische Deduktion nur dazu dienen kann, die Konsequenzen aus dieser mathematisch unbeweisbaren Voraussetzung abzuleiten. Erst in der Bestätigung der Konsequenzen durch die Erfahrung liegt, wie bei jeder physikalischen Hypothese, der Beweis der Voraussetzung; aber man darf, wenn man dies sagt, die besondere logische Stellung nicht übersehen, die dieser Hypothese im Erkenntnisbegriff zukommt und die sie von anderen Hypothesen unterscheidet. Es ist jedoch nicht die Absicht der vorliegenden Untersuchung, auf diese Frage einzugehen, und es muß für ihre Beantwortung auf die genannten früheren Arbeiten verwiesen werden.

Stuttgart, Phys. Inst. d. Techn. Hochschule, Mai 1920.

---

[1]) Man würde den Beweis schon für eine beliebige Form von $f(l)$ führen können, wenn man zuvor beweist, daß in nicht zu großen Intervallen $l_2 - l_1$ bereits jede letzte Ziffer gleich oft vorkommt.

Über die Elastizitätskonstanten von Sylvin.

Von **K. Försterling.**

(Eingegangen am 7. Juni 1920.)

Die molekularen Theorien der Kristalle ergeben unter der Annahme kugelsymmetrischer Zentralkräfte zwischen den einzelnen Partikeln gewisse Relationen zwischen den elastischen Konstanten c_{hk}, welche den Zusammenhang zwischen den Deformationen x_x, x_y ... einerseits und den elastischen Drucken X_x, X_y ... andererseits durch sechs Gleichungen der Form:

$$-X_x = c_{11}\,x_x + c_{12}\,y_y + c_{13}\,z_z + c_{14}\,y_z + c_{15}\,z_x + c_{16}\,x_y$$

herstellen, während durch die inversen Gleichungen:

$$-x_x = s_{11}\,X_x + s_{12}\,Y_y + \cdots$$

die „Elastizitätsmoduln" s_{hk} definiert werden.

Das Experiment hat im allgemeinen das Bestehen der erwähnten Relationen[1]) nicht bestätigt, und die modernen Theorien[2]) der Kristallstruktur haben diese Schwierigkeit im allgemeinen vermieden, indem der Kristall aus einer Reihe ineinander geschachtelter Gitter der einzelnen Atomarten aufgebaut gedacht wird. Indessen führen auch diese Anschauungen, soweit man keine neuen Hypothesen einführt, in besonders einfachen Fällen, wie sie z. B. bei Steinsalz und Sylvin vorliegen, zu der Relation

$$c_{12} = c_{44}$$

zurück. Während nach den Messungen Voigts bei Steinsalz in der Tat[3])

$$c_{12} = 1{,}32 \, . \, 10^8 \qquad c_{44} = 1{,}29 \, . \, 10^8$$

gefunden wurde, ergab das Mittel aus allen Beobachtungen für Sylvin:

$$c_{12} = 0{,}198 \, . \, 10^8 \qquad c_{44} = 0{,}655 \, . \, 10^8$$

und schien somit eine Erweiterung der Theorie unter allen Umständen zu fordern[4]).

---

[1]) W. Voigt, Göttinger Nachr. 1888, S. 330.

[2]) M. Born, Dynamik der Kristallgitter. Teubner 1915. Lord Kelvin, Vorlesungen über Molekulardynamik. Leipzig 1909.

[3]) Um absolute Einheiten zu erhalten, sind die angegebenen Zahlen s_{hk} durch 981 zu dividieren, die der c_{hk} zu multiplizieren.

[4]) M. Born, Phys. ZS. **19**, 546, 1918. W. Voigt, Göttinger Nachr. **1918**.

Indessen sind die Messungen W. Voigts an zwei Sylvin-Kristallen gemacht, welche relativ große elastische Verschiedenheiten zeigten. In der Tat stellen ja die Biegungs- und Torsionsversuche die allerhöchsten Anforderungen an das Material, während sich bei Kompressibilitätsmessungen kleine Fehler viel weniger störend erweisen.

Die Kompressibilität S läßt sich aus den von Voigt angegebenen Werten berechnen, und ist andererseits von Richards und Jones[1]) direkt gemessen worden:

$$S \text{ nach Voigt } 72{,}5 \cdot 10^{-10},$$
$$S \text{ gemessen } 49{,}0 \cdot 10^{-10}.$$

Es liegt nun nahe, die Kompressibilitäten der beiden von Voigt gemessenen Sylvin-Kristalle einzeln zu berechnen, um so vielleicht ein Kriterium zu finden, welcher von beiden die ungefälschten c_{hk} liefert.

Lag bei der Biegung die Stabachse parallel der Normale einer Würfelfläche, so lieferte der Versuch $E_w = \frac{1}{s_{11}}$, lag die Achse senkrecht zu einer Granatoederfläche, so ergab sich $E_g = \frac{4}{2 s_{11} + s_{44} + 2 s_{12}}$, während die Torsionsmessungen $T = \frac{1}{s_{44}}$ bestimmten. (E_w, E_G, T sind Abkürzungen.) Diese direkt aus den einzelnen Beobachtungen folgenden Größen sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

I. Kristall.

E_w	E_g	T
		663 000
		661 000
	1 940 000	660 000
3 760 000	1 960 000	659 000
3 740 000	1 930 000	637 000
3 760 000	1 940 000	649 000
3 760 000	1 930 000	660 000
3 755 000	1 940 000	656 000

II. Kristall.

E_w	E_g	T
3 690 000		
3 750 000		
3 690 000	2 000 000	658 000
3 690 000	1 980 000	642 000
3 680 000	2 000 000	660 000
3 700 000	2 000 000	653 000

[1]) Th. W. Richards und G. Jones. ZS. f. phys. Chem. **71**, 152, 1910.

Aus diesen Werten erhält man:

I. Kristall

$$s_{11} = 26{,}6 \,.\, 10^{-10}; \quad s_{12} = +\,0{,}2 \,.\, 10^{-10}; \quad s_{44} = 152{,}5 \,.\, 10^{-10}.$$

II. Kristall

$$s_{11} = 27{,}0 \,.\, 10^{-10}; \quad s_{12} = -\,3{,}8 \,.\, 10^{-10}; \quad s_{44} = 153{,}5 \,.\, 10^{-10}.$$

Dann berechnet sich die Kompressibilität S aus der Formel

$$S = 3\,(s_{11} + 2\,s_{12}):$$

I. Kristall . . . . . $S = 81 \,.\, 10^{-10}$,
II. Kristall . . . . $S = 58 \,.\, 10^{-10}$,
Richards und Jones $S = 49 \,.\, 10^{-10}$.

Die Kontrolle durch die Kompressibilität entscheidet unbedingt für den II. Kristall und man wird dessen Konstanten als die zuverlässigen anzusehen haben, und die des ersten beiseite lassen.

Aus den Moduln s_{hk} bekommt man die Elastizitätskonstanten c_{hk} durch die Beziehungen:

$$c_{11} = \frac{s_{11} + s_{12}}{(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2\,s_{12})}; \quad c_{12} = \frac{-\,s_{12}}{(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2\,s_{12})};$$

$$c_{44} = \frac{1}{s_{44}}.$$

$$c_{11} = 3{,}84 \,.\, 10^{8}; \quad c_{12} = 0{,}65 \,.\, 10^{8}; \quad c_{44} = 0{,}64 \,.\, 10^{8}.$$

Die Beziehung $c_{12} = c_{44}$ ist sehr genau erfüllt. Bei Sylvin stößt also die einfache Gittertheorie der Kristallstruktur auf keine Widersprüche mit den Messungen Voigts, wird vielmehr durch diese bestätigt. Dasselbe gilt für Steinsalz.

Schwierigkeiten scheinen sich dagegen bei dem komplizierter gebauten Flußspat zu ergeben. Die Differenz $c_{44} - c_{12}$ liegt hier außerhalb der Beobachtungsfehler, auch wenn man die extremsten günstigen Werte zur Berechnung benutzt und ist somit wohl als reell anzusehen.

Danzig-Langfuhr, Physikal. Institut d. Techn. Hochschule.

Über die Größe der Kationen der Alkalimetalle.

Von **Richard Lorenz.**

(Eingegangen am 8. Juni 1920.)

Zu den kürzlich von Herrn A. Heydweiller[1]) vorgenommenen Ergänzungen der Bornschen[2]) Tabelle der Radien der Alkalimetallkationen möchte ich ebenfalls einiges hinzufügen.

Es beruht auf dem Zusammenhang zwischen Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit[3]), der in meinen Arbeiten wiederholt betrachtet wurde. Die Ergebnisse sind in unten stehende Tabelle eingetragen, sie ist in der folgenden Weise eingerichtet:

	A	R_A	R_W	R_B	R_G	R_R	R_D	$R_{\psi'(0,25)}$	R'_W
Li	13,09	1,72	1,49	0,45	0,88	0,87	1,64	1,09	1,04
Na	23,71	2,10	1,59	0,51	1,15	0,97	1,69	1,33	1,14
K	45,46	2,62	2,00	0,69	1,47	1,20	2,10	1,66	1,55
Rb	56,18	2,81	2,24	0,77	1,61	1,31	2,31	1,78	1,79
Cs	71,02	3,02	2,22	0,83	1,57	1,48	2,36	1,92	1,77

Erste Spalte. Namen der Elemente.

Zweite Spalte. A deren Atomvolum.

Dritte Spalte. R_A Radius, berechnet aus dem Atomvolum nach der Formel

$$A = \frac{4}{3}\pi R_A^3 N_0,$$

worin N_0 die Dalton-Avogadrosche Zahl der Molekeln im Mol bedeutet. Diese Radien stellen naturgemäß Maximalwerte dar. Nur wenn ein Alkalimetallatom die Eigenschaft hätte, in dem aus dem Verbande mit anderen Atomen losgelösten Zustande sein Volum zu vergrößern, könnte sein Radius größer als R_A gefunden werden.

---

[1]) A. Heydweiller, ZS. f. Phys. **1**, 393, 1920.

[2]) M. Born, ebenda **1**, 45, 221, 1920.

[3]) Richard Lorenz, ZS. f. anorg. Chem. **94**, 265, 1916; **96**, 217, 231, 1916; **103**, 243, 1918; **105**, 175, 1919; **106**, 46, 1919.

Vierte Spalte. R_W-Radien von Born aus der Hydratationswärme (W = Hydratationswärme) berechnet[1]).

Fünfte Spalte. R_B-Radien nach der neuen Ionenbeweglichkeitsformel von Born berechnet (B = Ionenbeweglichkeit). Diese Formel ist eine Verbesserung derjenigen von Stokes, ich schlage vor, sie in Zukunft als die Formel von Stokes-Born zu bezeichnen.

Sechste Spalte. R_G-Radien nach Landé aus den Raumgitterkonstanten (G = Gitter) der festen Halogensalze berechnet, hier in der Form angeführt, wie Heydweiller sie (auf zwei Dezimalen berechnet) angegeben hat.

Siebente Spalte. R_R. Die von Heydweiller hinzugefügten, aus der Ionenrefraktion (R = Refraktion) berechneten Radien. Diese Radien stimmen, wie ersichtlich, recht gut mit R_G überein. Nun sind aber letztere nach Ansicht von Landé und Born um etwa 20 Proz. (+ 10 Proz.) immer noch unsicher, mithin müssen die R_R mit der gleichen Unsicherheit behaftet sein. R_W und R_B weichen zu beiden Seiten von R_G und R_R aus. Hiernach könnte man geneigt sein, die wahren Werte der Radien der Alkalimetallkationen in der Tat ungefähr bei R_G und R_R zu suchen. Man kann nun vom Standpunkt der Raumerfüllungszahlen ebenfalls einige Gesichtspunkte für die Kritik dieser verschiedenen Werte der Radien erlangen. Unter Raumerfüllungszahl habe ich das Verhältnis

$$\Psi = \frac{\Phi}{V_0}$$

definiert, worin Φ „der von den Molekeln eingenommene Raum" im Sinne der kinetischen Gastheorie ist. Hierbei ist das Volum des Stoffes zum Vergleich auf einen übereinstimmenden Zustand bezogen, in diesem Falle auf den absoluten Nullpunkt (V_0). Der Raum Φ berechnet sich zu

$$\Phi = \frac{4}{3}\pi R^3 N_0.$$

Die beiden von der Molekelnkinetik geforderten Grenzen, zwischen denen Ψ liegen muß, sind

$$0{,}25 < \Psi < 0{,}74.$$

---

[1]) Irrtümlicherweise sind unter R_W in der Abhandlung von Born, ZS. f. Phys. **1**, 221, 1920, S. 245, Tabelle 4, die oben mit R_A bezeichneten Radien angeführt. Die von Born berechneten R_W-Radien wurden daher der Originalarbeit von Born, ZS. f. Phys. **1**, 45, 1920, S. 48, Tabelle, entnommen. Sie sind dort mit r_i bezeichnet.

Wenn, wie das hier geschehen ist, aus dem Molvolum (Atomvolum) schon berechnete Radien vorliegen, so ist Ψ höchst einfach nach

$$\Psi = \frac{R^3}{R_A^3}$$

zu berechnen. Born und Heydweiller haben zum Vergleich das Verhältnis der verschiedenen Radien gebildet $\left(\frac{R_G}{R_B} \text{ usw.}\right)$ und fanden es fast durchgängig recht konstant. Die in der obigen Tabelle angeführten Radien haben alle diese Eigenschaft. Es zeigt nun die obige Ableitung, daß den dritten Potenzen dieser Verhältnisse eine ganz bestimmte physikalische Bedeutung zukommt. Das Verhältnis der dritten Potenz eines Radius zu R_A^3 ist die Raumerfüllungszahl. Welche von den Radien R_W, R_B, R_G und R_R sind nun so beschaffen, daß die Raumerfüllungszahlen zwischen die kinetischen Grenzen fallen? Antwort: Nur die in der Spalte R_W angeführten. Die diesen Radien zugehörige Raumerfüllungszahl beträgt im Mittel

$$\Psi_W = 0{,}49.$$

Die den übrigen (R_B, R_G, R_R) zugehörigen Raumerfüllungszahlen fallen unterhalb $\Psi = 0{,}25$, welches die unterste durch die Formel von van der Waals gegebene Grenze darstellt, nach welcher die Volumkorrektur b als das Vierfache des von den Molekeln beim absoluten Nullpunkt eingenommenen Raumes angesehen wird.

Nun gelten ja freilich derartige Beziehungen in erster Linie nur für die Molekeln der Stoffe, während hier Ionen vorliegen. Außerdem ist es noch ziemlich unbekannt, ob und inwieweit die Zustandsgleichungen für solche Stoffe wie die Alkalimetalle gelten. Diese letztere Frage wollen wir zuerst beantworten. Zunächst ist hervorzuheben, daß die Regelmäßigkeiten der übereinstimmenden Zustände, soweit sie an den Alkalimetallen geprüft sind, sich als einigermaßen gültig erwiesen haben[1]). Die Gültigkeit der Gesetze der Raumerfüllungszahlen bei den Alkalimetallen läßt sich direkt beweisen. Zu diesem Zweck habe ich die Radien der Alkalimetalle aus der Diffusion in verdünnten Amalgamen berechnet. Die Ergebnisse sind in die achte Spalte der Tabelle eingetragen.

Achte Spalte. R_D-Radien, berechnet aus der Diffusion der Alkalimetalle in Quecksilber (D = Diffusion). Die zugehörigen

[1]) Beispielsweise das konstante Verhältnis zwischen Siedetemperatur und Schmelztemperatur in absoluter Zählung u. a. Vgl. hierüber W. Herz, ZS. f. anorg. Chem. **94**, 1, 1916.

Diffusionskoeffizienten sind der Arbeit von G. Meyer und Wogau[1]) entnommen. Die Berechnung ist nach der Formel von Stokes-Einstein[2])

$$K = \frac{RT}{6\pi\eta\varrho N_0}$$

ausgeführt. (ϱ = Radius, R = Gaskonstante, K = Diffusionskoeffizient in cm²/sec, η = Koeffizient der inneren Reibung.) Diese Radien R_D fügen sich den Regeln der Raumerfüllung. Die zu R_D gehörigen Raumerfüllungszahlen sind im Mittel

$$\Psi_D = 0{,}58.$$

Diese Zahl liegt innerhalb der oben angeführten molekularkinetischen Grenzen, es kann hiernach nicht bezweifelt werden, daß die Alkalimetalle sich normal verhalten. Ob sich die Gültigkeit der Raumerfüllungsbeziehungen auch auf die Alkaliionen bezieht, ist damit natürlich nicht erwiesen. Ein Blick auf die Tabelle lehrt, daß die Radien R_W fast genau identisch mit den Radien R_D sind. Erstere beziehen sich auf Ionen, letztere auf Atome. Es sind mithin folgende Fälle möglich:

Entweder: Ionen und Atome der Alkalimetalle haben das gleiche Volumen. In diesem Falle würde die Raumerfüllungsbeziehung auch für die Ionen gelten, aber die Gleichheit der Volume müßte mit den Atommodellen in Zusammenhang gebracht werden können. Sie ist von diesem Standpunkte aus unwahrscheinlich, denn die Atome haben beim Übergang in den Ionenzustand ein Elektron verloren, sie sollten also kleiner werden.

Der zweite Fall ist, daß die Alkaliionen kleiner sind als die Molekeln der Metalle. Hierfür spricht auch die Kritik der Methode der Berechnung der R_W, wie dieselbe bereits von Born gegeben wurde. Die R_W sind vermutlich zu groß.

Stellen wir uns daher auf diesen Standpunkt, so würden wir angesichts der sehr exakt bestimmten Reihe R_D zu dem Schluß kommen, die Radien der Alkalimetallionen müssen kleiner als die R_D (und die R_W) sein. Machen wir sie so klein wie R_G und R_R, so fallen sie aus den Raumerfüllungsregeln heraus. Um die Frage zu beantworten: um wieviel dürfen wir die Radien R_D bzw. R_W verkleinern, ohne aus den Raumerfüllungsregeln herauszufallen, habe ich die neunte Spalte der Tabelle berechnet.

---

[1]) Max v. Wogau, Inaug.-Diss. Freiburg i. B. 1907, S. 37, Tab. 20, Spalte 4.
[2]) A. Einstein, Ann. d. Phys. (4) **19**, 302, 1906.

Neunte Spalte. $R_{\Psi(0,25)}$-Radien, welche der kleinsten Raumerfüllungszahl $\Psi = 0{,}25$ entsprechen. Mit anderen Worten, stellt man sich auf den Standpunkt, daß die Gesetze der Raumerfüllungszahlen auch für die Alkaliionen noch gültig sein sollen, so müßten wir die Radien R_G und R_R mindestens bis auf $R_{\Psi(0,25)}$ vergrößern, R_W entsprechend verkleinern. Es fragt sich, ob man hierfür einige weitere Gesichtspunkte beibringen kann. Born macht mich freundlichst darauf aufmerksam, daß die R_W-Radien in erster Annäherung an den Radius einer Wassermolekel verkleinert werden müßten, um richtiger zu werden. Der Durchmesser der Wassermolekel[1]) ist $9{,}9 \cdot 10^{-8}$, mithin ist der Radius $0{,}45 \cdot 10^{-8}$. Diese Größe ist von den R_W abgezogen und die so erhaltenen Radien sind in die

Zehnte Spalte unter R'_W eingetragen. Diese so erhaltenen R'_W-Werte stimmen in ganz überraschender Weise mit den $R_{\Psi(0,25)}$ überein. Vielleicht sind die wahren Radien der Alkalimetallionen ungefähr in dieser Lage zu suchen.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine übersichtliche Zusammenstellung der verschiedenen bisher gefundenen Zahlen für die Radien der Alkaliionen gegeben (Born, Landé, Born und Lorenz, Heydweiller).

2. Dieselben werden ergänzt durch die Radien, welche sich aus den Diffusionsversuchen von Wogau berechnen lassen. Diese beziehen sich auf die Alkalimetalle (nicht auf die Alkaliionen).

3. Das Problem dieser Radien wird vom Standpunkt der Raumerfüllung behandelt. Hierbei zeigt es sich, daß von den verschiedenen Radien nur diejenigen der Metalle (aus der Diffusion) innerhalb der Raumerfüllungsgrenzen fallen und mit ihnen die damit übereinstimmenden (jedenfalls zu großen) Radien aus der Hydratationswärme. Alle übrigen Radien fallen außerhalb der Grenzen.

4. Demgemäß ist es wahrscheinlich, daß die Ionenradien etwas größer sein müssen. Es wurden unter diesem Gesichtspunkt die kleinsten Radien, die noch in die Raumerfüllungsgrenzen fallen, berechnet. Es wird als auffallend hervorgehoben, daß die so berechneten Radien in überraschender Weise mit denjenigen übereinstimmen, welche man erhält, wenn man nach einer Angabe von Born die Radien aus den Hydratationswärmen um den Radius einer Wassermolekel verkleinert.

---

[1]) Landolt-Börnstein, 4. Aufl., S. 140.

Nachschrift bei der Korrektur. In der soeben erschienenen Arbeit „Bemerkungen über Atomkräfte“, ZS. f. Phys. **1**, 395, 1920, kommt W. Kossel auf ganz anderem Wege zu einem bemerkenswerten Ergebnis, das der Vollständigkeit halber mit den obigen Betrachtungen verknüpft zu werden verdient. Kossel findet (S. 412), „daß die K^+-Ionen des K-Metalles weniger als die Hälfte des gesamten Metallvolums einnehmen“. Dies würde also den hier aus der Diffusion berechneten Radien ungefähr entsprechen, und da diese ungefähr mit R_W übereinstimmen, auch diesen. In der Tat ist, wie oben gezeigt, die Raumerfüllungszahl für diese beiden $\Psi = 0,49$ und 0,58, was im Mittel ungefähr $^1/_2$ ist. Ferner kommt Kossel zu dem Ergebnis, daß die Elektronen im elementaren Kalium zwischen den K^+-Resten mehr Platz zur Verfügung haben als die OH-Ionen im Gitter von KOH. Dies würde also dafür sprechen, daß die (elektrolytischen) K^+-Ionen kleiner sein müssen als die metallischen und steht mit obigen Schlußfolgerungen ebenfalls in Übereinstimmung.

Lichtelektrische Beobachtungen an Zinksulfiden.

Von **B. Gudden** und **R. Pohl**.

Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juni 1920.)

§ 1. Mit Hilfe eines kupferhaltigen Sidotblendephosphors haben wir kürzlich eine zuvor unbekannte Wirkung des Lichts gefunden, nämlich eine Erhöhung der Dielektrizitätskonstante durch Bestrahlung [1]). Die sehr charakteristische spektrale Verteilung dieser Erscheinung haben wir im Sinne unserer ursprünglichen Arbeitshypothese dahin gedeutet, daß es vorzugsweise der selektive Photoeffekt an dem fein verteilten Cu sei, der die in mehr oder minder großem Bereiche verschiebbaren Elektronen liefert.

Im Sinne dieser Vorstellung mußte es möglich sein, durch hinreichend hohe elektrische Felder die lichtelektrisch ausgelösten Elektronen als freie Leitungselektronen beobachtbar zu machen, und wir hofften, auf diese Weise ein bequemes Verfahren zu finden, die selektiven Photoeffekte verschiedener Metallatome nachzuweisen.

Tabelle 1.

Nr. des Präparates	Schwermetallzusatz	Art der Phosphoreszenz in Lenards Bezeichnung	Beschaffenheit des Präparates	Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten im Licht
2	Cu, etwa 10^{-4}	sehr kräftig, vor allem ZnCu α	zu mehreren zusammenhaftende hexagonale Kristalle von etwa 10—100 μ Durchmesser	stark
3	unbekannt, altes Fabrikat von Leppin & Masche in Berlin	kräftig, ZnCu α und β?	zu größeren Brocken zusammengeklebte Mikrokristalle von 10—20 μ	mäßig
4	Ur	kräftig	wie Nr. 3	keine
5	Mn	sehr kräftig, vor allem ZnMn α	wie Nr. 3	keine
6	?	sehr schwach	wie Nr. 3	keine

Versuche [2]) in dieser Richtung haben zu Ergebnissen geführt, die wir im folgenden mitteilen, aber, wie wir mit Nachdruck betonen

[1]) B. Gudden u. R. Pohl, ZS. f. Phys. 1, 365, 1920.

[2]) Die Mittel verdanken wir wiederum den Kuratorien der Jagorstiftung und des Kaiser Wilhelm-Instituts für Physik.

möchten, nur als experimentelle Tatsachen, unabhängig von unserer lichtelektrischen Arbeitshypothese, die sich offenbar heuristisch bewährt, trotzdem aber falsch sein kann.

§ 2. Unser Versuchsmaterial war Sidotblende mit verschiedenen Metallzusätzen, die wir mit einer Ausnahme der Freundlichkeit des Herrn Prof. Giesel verdanken. Die Tabelle 1 enthält nähere Angaben.

§ 3. Vorversuche: Das Kristallpulver wurde mit leichtem Druck zwischen zwei flache Messingstreifen gepreßt, die einander mit Stirnflächen von $0{,}7 \times 41\,\mathrm{mm}^2$ in 0,6 mm Abstand auf einer Cellonfläche gegenüberstanden. Spannung 400 Volt der Zentrale, Galvanometer mit 10000 Ohm, Skalenabstand 5 m, 1 mm = $1{,}8 \cdot 10^{-10}$ Amp., Hg-Lampe mit 120 Volt, Glaslinsen Kupferoxyd-Ammoniakfilter. Ergebnisse in Tabelle 2.

Tabelle 2.

Substanz	Galvanometerausschlag ohne Belichtung mm	Galvanometerausschlag mit Belichtung mm
Nr. 2, Cu-Zusatz	< 0,5	500
Nr. 3, ? Cu-Zusatz	< 0,5	190
Nr. 4, Ur-Zusatz	< 0,5	185
Nr. 5, Mn-Zusatz	< 0,5	30
Nr. 6, Zusatz unbekannt	< 0,5	240
Schwefelblüte	< 0,5	< 0,5

Die Zahlen dieser Tabelle zeigen zunächst, daß die verschiedenen Sidotblenden ohne Belichtung kein galvanometrisch nachweisbares Leitvermögen besaßen, während im Licht eine Verminderung des Widerstandes bis auf etwa den tausendsten Teil eintritt. Um die Größenordnung beurteilen zu können, haben wir in der letzten Reihe eine entsprechende Messung von Schwefel beigefügt, dessen Leitfähigkeit im Licht früher elektrometrisch nachgewiesen worden ist[1]) und von Lenard[2]) als aktinodielektrischer Effekt bezeichnet wird.

§ 4. Zur Untersuchung im homogenen Licht bekannter Intensität mußte ein Monochromator mit Hg-Lampe, Quarzoptik und Thermosäule improvisiert werden, der für die hier zunächst beabsichtigten orientierenden Versuche ausreichend war. Er erlaubte eine Fläche von etwa 10×60 mm zu beleuchten. Innerhalb dieser Fläche wurde

1) A. Goldmann und S. Kalandyk, Ann. d. Phys. (4) **36**, 589, 1911.

2) P. Lenard, Heid. Akad. d. Wiss. 1918, 8. Abh., S. 79—82, insbesondere Anm. 325.

das Kristallpulver in einer „Zelle“ untergebracht, die aus kammförmigen Kupferelektroden nach Art der Fig. 1 bestand. Der Abstand der einzelnen Kupferstreifen betrug 1 mm, er wurde durch Cellonstreifen aufrecht erhalten. Die Dicke der bestrahlten Pulverschicht betrug 0,5 mm [1]), das Pulver wurde durch ein Quarzfenster festgehalten, um die Zelle vertikal stellen zu können. Die Spannung bis 1300 Volt wurde einer Akkumulatorenbatterie entnommen, das oben genannte Galvanometer gelegentlich mit einem Nebenschluß benutzt.

Fig. 1.

Die Zelle besaß infolge der breiten Cellonzwischenlagen schon im ungefüllten Zustande ein merkliches Leitvermögen, das durch die Füllung mit unbelichtetem Kristallpulver nicht meßbar vergrößert wurde.

§ 5. Mit Hilfe dieser Zelle haben wir zunächst geprüft, wie das Leitvermögen des belichteten Pulvers von der Belichtungsdauer abhängt, da uns schon bei den Versuchen des § 3 aufgefallen war, daß der Galvanometerausschlag noch minutenlang nach Beginn der Belichtung zunahm, eine Beobachtung, die ja für entsprechende Messungen an Pulvern, z. B. über die „aktinodielektrische“ Leitfähigkeit, längst bekannt ist [2]).

Ist die Sidotblende noch nicht in der Meßzelle belichtet worden, so steigt, falls 30 Sekunden Belichtung mit 30 Sekunden Dunkelpause abwechseln, die Leitfähigkeit im Lichte auch nach einer Stunde fast linear, wie als Beispiel die Kurve I in Fig. 2 für Cu-haltige Sidotblende Nr. 2 bei 6400 Volt/cm zeigt. Ist jedoch das Kristallpulver einmal einige Stunden in der Meßzelle unter Spannung belichtet worden, so erfolgt die Einstellung sehr viel schneller. Als Beispiel geben wir Kurve II in Fig. 2 für die Ur-Sidotblende Nr. 4, die tags zuvor einige Stunden bestrahlt worden war. Hier macht schon eine Ablesung drei Minuten nach Beginn der Belichtung nur einen Fehler von etwa 10 Proz., und wenn man vor Beginn einer Meßreihe einige Stunden vorbestrahlt, so kann man bereits bei den Einzelmessungen drei Minuten nach dem Lichtwechsel mit einer für alles Folgende völlig ausreichenden Genauigkeit ablesen, und wir haben die Frage des zeitlichen Anstieges als für unseren nächsten Zweck unerheblich zunächst beiseite gestellt.

---

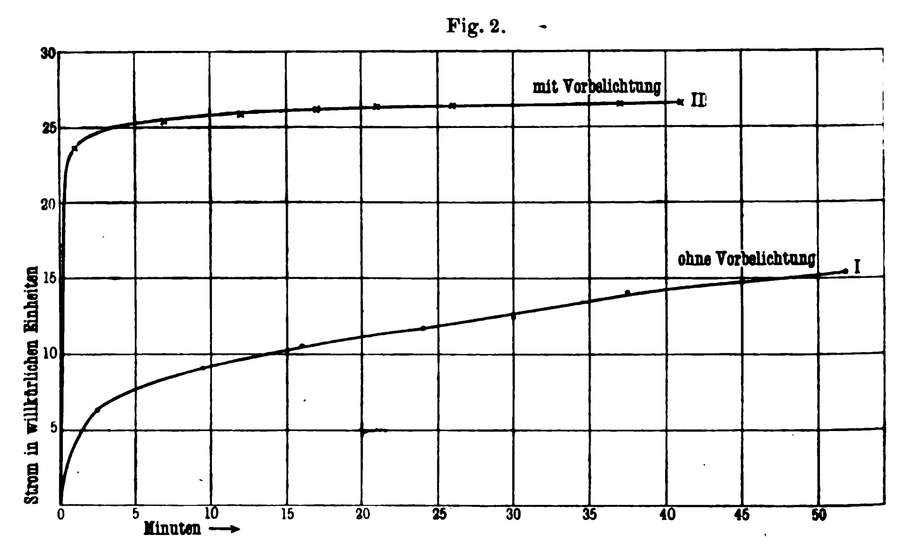
[1]) Grund: Materialmangel. Daß trotzdem das Licht hinreichend absorbiert wird, zeigt ein in § 7, Fig. 4, angeführter Kontrollversuch.

[2]) R. Oeder, C. Ramsauer u. W. Hausser, Ann. d. Phys. (4) **34**, 445, 1911; F. Schmidt, ebenda (4) **44**, 477, 1914.

§ 6. Weiterhin haben wir klarzulegen versucht, ob es Sinn hat, die bei verschiedenen Spannungen beobachteten Leitfähigkeiten ihrem Absolutwert nach zu vergleichen. Das Ergebnis war, der Erwartung entsprechend, negativ. Die Stromspannungskurve zeigte den für pulverförmige Leiter bekannten Verlauf, nämlich starke Zunahme der Leitfähigkeit mit wachsender Feldstärke. Aber die Absolutwerte hingen von der Vorgeschichte ab und waren nicht reproduzierbar. Das ist für die Deutung der Messungen wesentlich.

Endlich haben wir uns davon überzeugt, daß der Effekt im Gebiete kleiner Lichtintensitäten, auf die wir uns bei allen weiteren

Fig. 2.



Messungen beschränkt haben, der Lichtintensität hinreichend proportional ist. Es hat daher einen Sinn, die Messungen bei verschiedenen Wellenlängen auf eine Einheitsintensität umzurechnen, um so die spektrale Verteilung des Effektes zu ermitteln. Als Beispiel für den Grad der Proportionalität geben wir in Tabelle 3 einige an der Sidotblende Nr. 6 gemessene Zahlen. Über den weiteren Verlauf der Effekt-Intensitätskurve werden wir später berichten.

§ 7. Von den eigentlichen Messungen geben wir zunächst in Tabelle 4 eine Reihe für Ur-haltige Sidotblende Nr. 4 für Feldstärken zwischen 3200 und 10000 Volt/cm. In der graphischen Darstellung der Fig. 3 sind die Ordinaten, also die durch Licht hervorgerufenen Ströme, der Übersichtlichkeit halber in verschiedenen Maßstäben eingezeichnet, da ihr Absolutwert nach § 6 wenig bedeutet. Eins aber

Tabelle 3.

Proportionalität von Strom und auffallender Lichtenergie.
Sidotblende ohne Schwermetallzusatz.
Feldstärke 6400 Volt/cm; Versuchsnummer 6215—6221.

λ in $\mu\mu$	*a* Auffallende Lichtenergie in Skalenteilen [1])	*b* Strom als Galvanometerausschlag in mm [2])	η Strom pro Einheit auffallender Lichtenergie	a_2/a_1	η_2/η_1
436	10,5	61	5,8	2,3	0,9
	24,5	129,5	5,3		
405	5,5	66	12,0	2,9	0,8
	15,7	152	9,7		
365	10,7	187	17,5	3,0	1,1
	32,5	622	19,1		
297/302	9,2	72	7,8	4,3	0,9
	39,8	280	7,1		

Tabelle 4. ZnS mit Ur bei verschiedenen Feldstärken.

Wellenlänge in $\mu\mu$	Im Mittel benutzte Energie in Skalenteilen	η Strom pro Einheit der auffallenden Lichtenergie bei einer Feldstärke von				
		3200	4800	6500	8100	9800 Volt/cm
546	40	0,03	$< 0,1$	$< 0,1$	0,08	$< 0,1$
436	20	1,7	4,2	19,1	54,2	80,5
405	12	2,1	5,2	22,7	60,7	85
365	20	2,3	3,7	14,0	29,2	37
297/302	15	2,1	3,7	10,7	18,8	22
254	5	3,0	4,2	12,0	17,7	17,5

ist sicher: Daß die wachsenden Feldstärken das Maximum bei etwa $\lambda = 420\,\mu\mu$ in überraschender Weise schärfer hervortreten lassen.

Zum Beweis, daß diese Kurvenform nicht durch die Lichtabsorption in zu geringer Dicke (0,5 mm) vorgetäuscht ist, geben wir in Fig. 4 noch ein Kurvenbild, das an einer 2 mm dicken Kristallpulverschicht in einer kleineren Meßzelle gewonnen ist.

§ 8. Entsprechende Messungen für die Mn-haltige Sidotblende Nr. 5 geben die Tabelle 5 und die Fig. 5. Das Maximum zeigt sich bei etwa $\lambda = 395\,\mu\mu$. Wir geben hier zwei Reihen bei 10^4 und

[1]) 1 Skalenteil etwa 10^{-6} g cal/sec cm^2.

[2]) 1 mm = $1,8 \cdot 10^{-10}$ Amp.

Fig. 3.

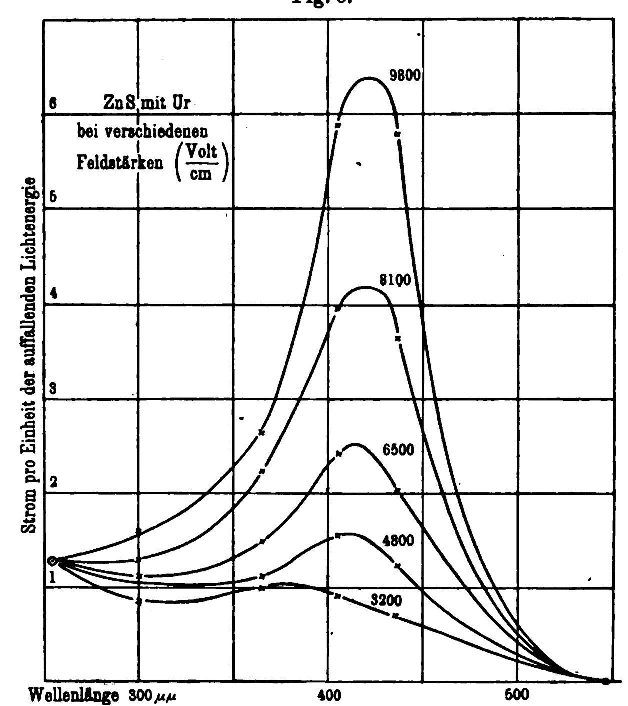

ZnS mit Ur
bei verschiedenen
Feldstärken $\left(\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}\right)$
Strom pro Einheit der auffallenden Lichtenergie
1
2
3
4
5
6
9800
8100
6500
4800
3200
Wellenlänge 300 μμ
400
500

Fig. 4.

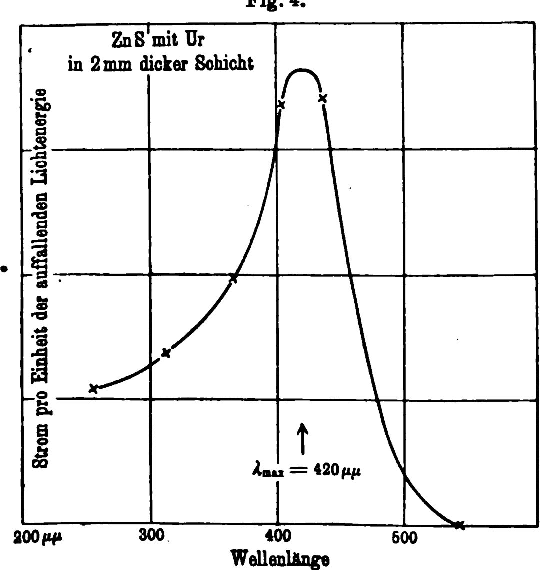

ZnS mit Ur
in 2 mm dicker Schicht
Strom pro Einheit der auffallenden Lichtenergie
$\lambda_{max} = 420\,\mu\mu$
200 μμ
300
400
500
Wellenlänge

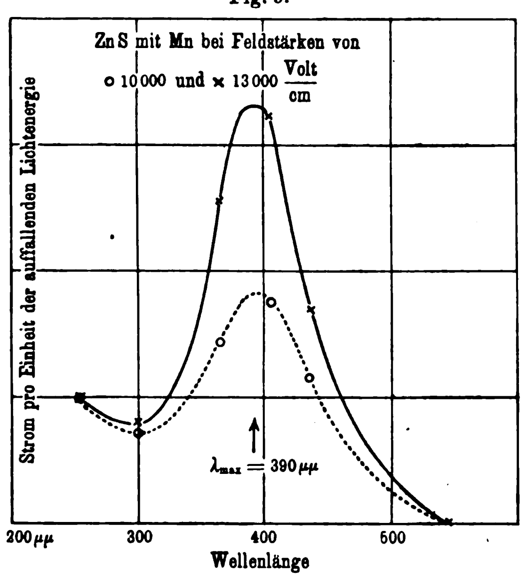
Tabelle 5. ZnS mit Mn-Zusatz.

Wellenlänge in $\mu\mu$	Im Mittel benutzte Energie in Skalenteilen	η Strom pro Einheit der auffallenden Lichtenergie bei einer Feldstärke von 10 000 Volt/cm	13 000 Volt/cm
546	40	0,09	$<$ 0,1
436	18	2,2	4,5
405	12	3,2	8,5
365	20	2,64	6,7
297/300	13	1,3	2,1
254	4	1,8	2,64

$1{,}3 \cdot 10^4$ Volt/cm, um noch einmal zu zeigen, wie die Ausbildung des Maximums durch hohe Feldstärken gefördert wird.

§ 9. Für die „schwermetallfreie Sidotblende" Nr. 6, in der wir jedoch außer Zn und S noch andere Atome oder freies Zn vermuten,

Fig. 5.



zeigt sich das Maximum bei etwa 365 $\mu\mu$ (vgl. Fig. 6). Hier haben wir einmal einige Einzelmessungen eingetragen, um die Größe der Abweichungen zu zeigen, die in erster Linie den Schwankungen der städtischen Spannung an der Hg-Lampe zuzuschreiben sind.

§ 10. Endlich bringt die Fig. 7 die spektrale Verteilung der Leitfähigkeit für die Cu-haltige Sidotblende Nr. 2 mit dem Maximum bei



Fig. 6.

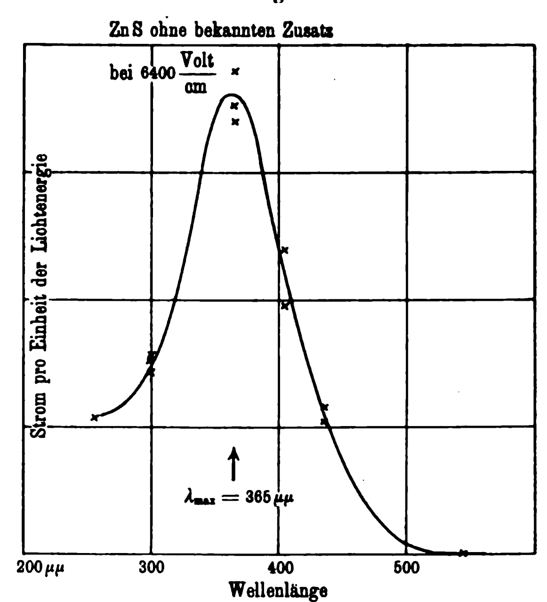
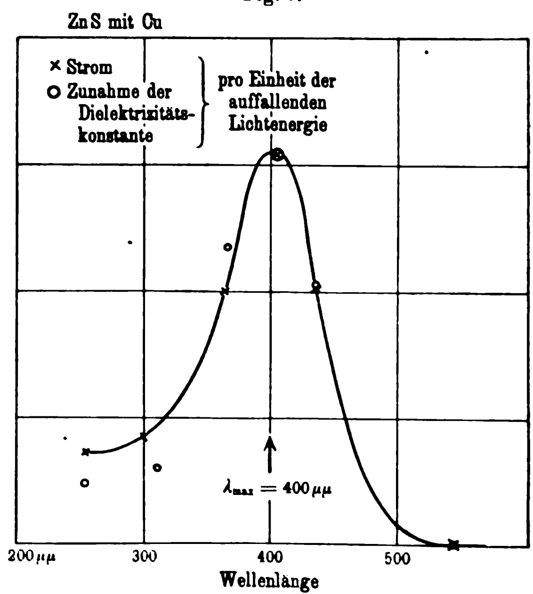

ZnS ohne bekannten Zusatz
bei 6400 Volt/cm
Strom pro Einheit der Lichtenergie
$\lambda_{max} = 365\,\mu\mu$
200 μμ
300
400
500
Wellenlänge

Fig. 7.


ZnS mit Cu
× Strom
o Zunahme der Dielektrizitätskonstante
pro Einheit der auffallenden Lichtenergie
$\lambda_{max} = 400\,\mu\mu$
200 μμ
300
400
500
Wellenlänge

etwa $\lambda = 400\,\mu\mu$. Auch hier haben wir wieder den Einfluß der Feldstärke auf die Ausbildung des Maximums bestätigt, verzichten aber auf die Wiedergabe der Zahlen.

§ 11. Das ganze Aussehen der Kurven erinnert so stark an die bekannte Überlagerung des selektiven und des normalen Photoeffektes, daß es schwer fällt, an der Identität der sich hier im Innern der Kristalle und sonst an der Metalloberfläche abspielenden Vorgänge zu zweifeln. Wir haben früher mehrfach Bedenken geäußert[1]), ob die Elektronen des selektiven Photoeffektes das Atom ebenso mit einer Eigengeschwindigkeit verlassen, wie es die des normalen tun. Fehlt diese Eigengeschwindigkeit, oder ist sie kleiner als beim normalen Effekt, so ist alsgleich der besondere Einfluß äußerer Felder auf das endgültige Entweichen dieser „selektiven" Elektronen verständlich[2]).

Der Einfluß elektrischer Felder gibt auch einen Hinweis zur Lösung der Frage, warum unter scheinbar gleichen Bedingungen das Verhältnis der Elektronenzahlen im selektiven und im normalen Photoeffekt so seltsamen Schwankungen unterworfen ist, Schwankungen, die nach der Ansicht einzelner Autoren[3]) bis zum Verschwinden des selektiven Effektes gehen können, was jedoch von anderen bezweifelt wird[4]). Wir hoffen in dieser Richtung durch bereits eingeleitete Versuche bald weiter zu kommen.

§ 12. Zurzeit kann man mit großer Wahrscheinlichkeit sagen, daß die Leitfähigkeit im Lichte und die Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten durch Licht die gleiche Ursache haben, gleichgültig, ob unsere lichtelektrische Deutung zu Recht besteht oder nicht.

In Fig. 6 haben wir mit Kreisen neben der spektralen Verteilung der Leitfähigkeitserhöhung für den Cu-haltigen Phosphor diejenigen des Dielektrizitätskonstanteneffektes eingetragen und die Punkte fallen so weit zusammen, daß wir einen Zufall ausschließen möchten. Hinzu kommt, daß beide Effekte durch langwelliges Licht zerstört werden.

---

[1]) R. Pohl u. P. Pringsheim, Die lichtelektrischen Erscheinungen, S. 34. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1914. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 222, 1911.

[2]) Wir verweisen auch auf die überraschende Ähnlichkeit der Fig. 3 mit der loc. cit., S. 19 als Nr. 12 veröffentlichten Figur, die die Zunahme des selektiven Photoeffektes an einem Metallspiegel bei wachsendem Inzidenzwinkel wiedergibt. Wie weit man allerdings dabei das Feld des Lichtes (zeitlicher Mittelwert unter 1 Volt/cm) zu den großen in dieser Arbeit benutzten Feldstärken in Parallele setzen darf, lassen wir noch dahingestellt.

[3]) G. Wiedmann u. W. Hallwachs, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 107, 1914; G. Wiedmann, ebenda **18**, 333, 1916.

[4]) R. Pohl u. P. Pringsheim, ebenda **16**, 336, 1914; H. E. Ives, S. Dushman, E. Karrer, Astrophys. Journ. **43**, 9, 1916.

Wir möchten hier, da das in unserer Mitteilung über den Dielektrizitätskonstanteneffekt nicht genügend geschehen ist, betonen, daß wir die rückbildende Wirkung des Lichtes nicht nur aus dem Mangel an Proportionalität zwischen Effekt und Lichtintensität erschlossen, sondern direkt beobachtet haben. Genauere Messungen sind im Gange.

Statt für die Zunahme der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstante im Lichte die gleiche gemeinsame Ursache (u. E. also im wesentlichen den selektiven Photoeffekt) anzunehmen, haben wir zuerst daran gedacht, den Dielektrizitätskonstanteneffekt auf eine Leitfähigkeit innerhalb der Grenzen des Mikrokristallgefüges zurückführen zu können. Das gelingt aber nicht:

1. zeigt die Mn- und die Ur-haltige Sidotblende und das Zinksulfid ohne Schwermetall starke Leitfähigkeit im Licht, aber keine Spur einer Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten.

2. haben wir vergeblich versucht, mit der durch Licht hervorgerufenen Leitfähigkeit in den eben genannten Substanzen eine Änderung der Dielektrizitätskonstanten dadurch vorzutäuschen, daß wir das Pulver in einen Meßkondensator brachten, dessen Belegungen durch 0,02 mm Glimmer oberflächlich isoliert waren: Die leitend gewordene Sidotschicht zwischen den Glimmerplatten sollte dann, grob gesagt, wie ein Metall wirken und die Kapazität des Kondensators erhöht erscheinen lassen [1]).

3. zeigt die spektrale Verteilung des Dielektrizitätskonstanteneffektes schon bei Feldstärken von höchstens 50 Volt/cm, wie wir sie in unserem Meßkondensator benutzt haben, schon die volle Schärfe des Maximums, die wir für die Leitfähigkeit erst bei etwa 10^4 Volt/cm erzielen.

§ 13. Unsere bisher benutzten Präparate waren von Prof. Giesel in der Absicht, gute Phosphore zu finden, hergestellt worden, doch scheint die Phosphoreszenz mit der Leitfähigkeit im Lichte kaum nur in losem Zusammenhang zu stehen, da z. B. die Sidotblende Nr. 6 sehr geringe Phosphoreszenz zeigt. — Wir glauben, daß wir mit Präparaten, deren Zusammensetzung an Hand ihrer Leitfähigkeit im Lichte oder der Erhöhung der Dielektrizitätskonstante systematisch ausprobiert wird, bald weiterkommen werden, insbesondere, was die Zuordnung der beobachteten Maxima [2]) zu den einzelnen Metallen betrifft, die einstweilen noch recht unsicher ist.

---

[1]) Sidotblende mit Cu-Zusatz gab natürlich auch zwischen den mit Glimmer abgedeckten Kondensatorbelegungen die Zunahme der Dielektrizitätskonstante im Lichte.

[2]) Wir lassen z. B. die Möglichkeit mehrerer nicht aufgelöster Maxima offen. Mehrere Maxima haben wir schon an sehr verschiedenartigen Substanzen

Zusammenfassung.

1. Zinksulfide mit verschiedenen Metallzusätzen zeigen im Lichte eine erhebliche Zunahme ihrer Leitfähigkeit. Vgl. Tabelle 2.

2. Bei niedrigen Feldstärken (etwa 1000 Volt/cm) zeigt die Erscheinung formal die gleiche spektrale Verteilung, wie der normale Photoeffekt, d. h. im wesentlichen einen kontinuierlichen Anstieg mit zunehmender Frequenz. Bei hohen Feldstärken (etwa 10^4 Volt/cm) zeigt die spektrale Verteilung formal durchaus den Verlauf, als wenn sich dem normalen Photoeffekt ein ihn stark übertreffender selektiver überlagert [1]). Vgl. Fig. 3.

3. Die Lage dieses selektiven Maximums wird vom Metallzusatz bestimmt. Vgl. Fig. 4 bis 7.

4. Die Erregung der Leitfähigkeit im Lichte hat die gleiche Ursache, wie die Erhöhung der Dielektrizitätskonstante. Doch sind beide Erscheinungen voneinander unabhängig. Vgl. § 12.

Göttingen, Physikalisches Institut der Universität, Mai 1920.

---

in optischen Absorptionsgebieten nachgewiesen, u. a. die charakteristischen d-Streifen der Erdalkaliphosphore.

[1]) Bei hinreichenden Feldstärken ev. im Vakuum halten wir diesen selektiven Effekt mannigfacher technischer Anwendungen nach Art des Selens für fähig.

Über Ausleuchtung der Phosphoreszenz durch elektrische Felder.

Von **B. Gudden** und **R. Pohl**.

Mit einer Abbildung. — (Eingegangen am 9. Juni 1920.)

§ 1. Kürzlich haben wir[1]) mitgeteilt, daß Zinksulfide mit verschiedenen Metallzusätzen im Lichte, wie das zahlreiche andere Substanzen tun, eine erhebliche Zunahme ihrer Leitfähigkeit zeigen. Dabei haben wir festgestellt, daß die spektrale Verteilung dieses Effektes in ausgesprochener Weise von der elektrischen Feldstärke abhängt: Während der Verlauf zunächst formal dem des normalen Photoeffektes gleicht, bildet sich mit wachsender Feldstärke ein ausgesprochenes Maximum heraus, als wenn sich einem normalen Photoeffekt ein ihn übertreffender selektiver überlagert. Das haben wir im Sinne unserer Arbeitshypothese dahin gedeutet, daß das elektrische Feld lichtelektrisch abgetrennte Elektronen frei beweglich machen könne, ein Zustand, für den die ihnen ursprünglich vom Lichte erteilte Geschwindigkeit nicht ausreicht. Es war uns erwünscht, diese Vorstellung vom Einfluß des Feldes noch in einem anderen Falle zu erproben und dafür schien uns die „Ausleuchtung" der Phosphoreszenz geeignet.

§ 2. Die Lichtemission der Phosphore erfolgt, wie Lenard[2]) bereits 1910 ausgesprochen hat, bei der Rückkehr von Elektronen, die, ursprünglich lichtelektrisch abgetrennt, eine mehr oder minder lange Zeit in gewissen Molekülgruppen der Nachbarschaft festgehalten worden sind. Die Rückkehr erfolgt normalerweise durch die thermische Bewegung, doch kann man sie durch zwei äußere Eingriffe, nämlich Temperaturerhöhung oder durch Bestrahlung mit gewissen Wellenlängen beschleunigen. In beiden Fällen tritt eine meist kurzdauernde Zunahme der Phosphoreszenzhelligkeit auf, und Lenard spricht von „Ausleuchtung" oder „Ausleuchtung + Tilgung"[3]), je nachdem die „Lichtsumme" nach dem Eingriff erhalten bleibt oder vermindert wird.

Wir haben versucht, diese Rückkehr der Elektronen durch den Eingriff elektrischer Felder zu erzwingen und berichten hier kurz über das positive Ergebnis.

---

[1]) B. Gudden u. R. Pohl, ZS. f. Phys. **2**, 181, 1920.

[2]) Ph. Lenard, Ann. d. Phys. (4) **31**, 641, 1910.

[3]) Ältere Bezeichnung: „Anfachung und Auslöschung", vgl. A. Dahms, Ann. d. Phys. (4) **13**, 425, 1904.

§ 3. Als Versuchsmaterial benutzten wir wiederum Zinksulfide mit verschiedenen Metallzusätzen, die wir in der l. c. als Fig. 1 beschriebenen Zelle in einer Schichtdicke von 0,5 mm eingefüllt hatten.

Zunächst nahmen wir ZnS mit Cu-Zusatz. Wir erregten zwei Minuten lang mit $\lambda = 436\,\mu\mu$, ließen eine Minute abklingen und legten dann das Feld an. Bei 1600 und 3200 Volt/cm vermochten wir nichts zu sehen, bei 8000 Volt/cm wurde jedoch ein schwaches Aufleuchten sichtbar. Bei 12000 Volt/cm war es deutlich, bei 16000 Volt/cm war es kräftig, aber auch hier nur ein Aufblitzen während des Anschaltens der Spannung. Bei konstantem Feld zeigte sich nichts, auch ließ sich der Versuch nicht ohne neue Belichtung wiederholen, eine Belichtung, die übrigens stets bis zur Erregung von Dauerzentren ausgedehnt werden mußte.

Tabelle 1. Aufleuchtungsbeobachtungen beim Anlegen eines elektrischen Feldes an der Bande ZnMn α.

Feldstärke in Kilovolt/cm	Dauer der vorherigen Erregung mit $\lambda = 365\,\mu\mu$ in Minuten	Dauer der Abklingung bis zum ersten Anlegen des Feldes in Sekunden	Beobachtungen beim Anlegen des Feldes. (Die Spannung wurde nur für Bruchteile einer Sekunde angelegt; zwischen den einzelnen Beobachtungen liegen je etwa 5 Sekunden.) *h* = hell, *m* = mäßig, *s* = schwach, ? = fraglich, 0 = kein Aufleuchten.
3,2	2	30	0 0
3,2	4	60	0 0
3,2	6	60	0 0
4,8	2	45	*m* 0
4,8	4	60	*m* 0 ↓
16,0			↓ *h h m m s s s s s s s s s s s s* 0 0
9,6	4	60	*h* 0 ↓
16,0			↓ *m m s s* (abgebrochen)
9,6	4	60	*h* 0 ↓
16,0			↓ *h h h h h m m m s s s s s s s s s s* 0 0
9,6	4	60	*h s* 0 0
16,0	2	60	*h h m m m m m s s* 0
16,0	2	60	*h h m m m s s s s s s* 0
16,0	4	60	*h h h h m m m s s s s s s* 0
16,0	4	60	*h h h m m s s s s s s s* 0
16,0	4	120	*h h h m m m s s s s* 0
16,0	4	30	*h h h m m s s s s s s s s* 0
16,0	0,17	10	0 0 0
16,0	4	60	*h* ↓
9,6			↓ 0 0 ↓
16,0			↓ *h m m m s s s s s s* 0

Tabelle 2. Aufleuchtungsbeobachtungen an Sidotblende mit Uranzusatz (gelb phosphoreszierend).

Feldstärke in Kilovolt/cm	Dauer der vorherigen Erregung mit $\lambda = 365\,\mu\mu$ in Minuten	Dauer der Abklingung bis zum ersten Anlegen des Feldes in Sekunden	Beobachtungen beim Anlegen eines Feldes (jeweils für den Bruchteil einer Sekunde; Zeit zwischen den Einzelbeobachtungen etwa 5 Sekunden).
3,2	2	60	0 0
3,2	2	60	0 0 ↓
16,0			*h* 0
4,8	2	60	*s* 0 ↓
16,0			*h* 0
9,6	2	30	*s* 0 ↓
16,0			*m* 0
16,0	1	60	*h* 0 0
16,0	5	60	*h s* 0 0
16,0	4	30	*h* 0 0

Tabelle 3. Aufleuchtungsbeobachtungen an Sidotblende ohne bekannten Metallzusatz (sehr schwach, blaßgelb phosphoreszierend).

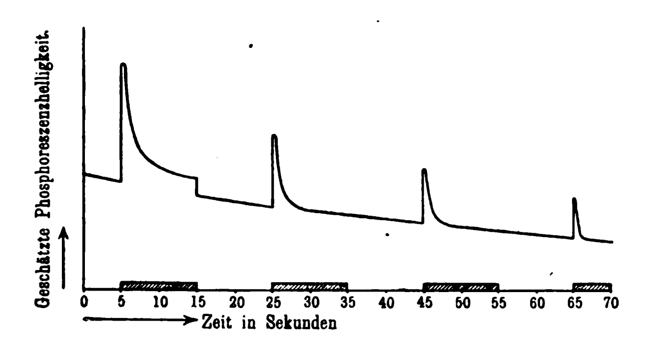
Feldstärke in Kilovolt/cm	Dauer der vorherigen Erregung mit $\lambda = 365\,\mu\mu$ in Minuten	Dauer der Abklingung bis zum ersten Anlegen des Feldes in Sekunden	Beobachtungen beim Anlegen des Feldes (jeweils für den Bruchteil einer Sekunde; Zeit zwischen den Einzelbeobachtungen etwa 10 Sekunden, größere Pausen sind besonders angegeben).
1,6	2	30	0 0 ↓
3,2			*s s s s s s s* 0 0 0 Pause (30 Sek.) *s* 0 0 ↓
9,6			*m m s s* Pause (30 Sek.) *m s s s* 0
4,8	2	20	*m s s s s s s* 0 0 Pause (80 Sek.) *m s s* 0 Pause (80 Sek.) *s* 0 ↓
9,6			*m* ? 0
16,0	2	20	*h m s s s s s* 0 Pause (80 Sek.) *m s* Pause (20 Sek.) *m s* Pause (20 Sek.) *s* 0 Pause (80 Sek.) *m s* 0 Pause (30 Sek.) *m s* 0 Pause (80 Sek.) *m s* 0 (abgebrochen)

§ 4. Nun ist ZnS mit Cu gerade der Phosphor, bei dessen Hauptemissionsbande α die Tilgung die Ausleuchtung derartig überwiegt, daß man früher geglaubt hat, hier einen Fall der Tilgung ohne jede Ausleuchtung zu haben.

Andererseits ist Mn-haltiges ZnS ein Phosphor, der durch besonders kräftige und stark nachdauernde Ausleuchtung ausgezeichnet

ist[1]), und daher versuchten wir diesen Phosphor an zweiter Stelle. Die Tabelle 1 gibt den Gang einer Beobachtungsreihe, und zwar beziehen sich die Angaben wiederum auf das Aufblitzen der Emissionsbande bei Anlegen des Feldes, das man hier oberhalb von Feldstärken von 9600 Volt/cm mehrfach nacheinander ohne Zwischenbelichtung beobachten kann. Bei 16000 Volt/cm zeigte die Erscheinung jedoch nicht nur das Aufblitzen bei Anlegen des Feldes, sondern einen zeitlichen Verlauf, wie ihn die schematische Figur andeutet; d. h. eine Ausleuchtung, die auch bei konstantem Felde deutlich in Erscheinung tritt.

§ 5. In entsprechender Weise haben wir dann noch zwei weitere Zinksulfide untersucht. Bei Uranzusatz (Tabelle 2) erhielten wir den Effekt oberhalb von etwa 5000 Volt/cm; bei einer Sidotblende, die



nach Angabe von Herrn Prof. Giesel kein Schwermetall enthielt, aber doch eine schwache Phosphoreszenz zeigte, die offenbar von irgendwelchen unbekannten Zusätzen herrührte, trat die Ausleuchtung schon bei etwa 3000 Volt/cm ein (vergleiche Tabelle 3). Bei diesem Phosphor zweifelhafter Zusammensetzung gelang es durch Dunkelpausen den Effekt, wenn er einmal durch die Feldwirkung verschwunden war, wieder zu erhalten, offenbar ähnlich der „wiederholt aufblitzenden Aufleuchtung“, die Lenard[2]) kürzlich behandelt hat.

§ 6. Durch obige Beispiele glauben wir den erwarteten Effekt, die Ausleuchtung der Phosphore durch äußere elektrische Felder nachgewiesen zu haben. Daß auch die Tilgung beeinflußt wird, halten wir für wahrscheinlich, doch läßt sich das ohne Messung der Lichtsummen mit sauberer spektraler Trennung der einzelnen Emissions-

---

[1]) P. Lenard, Heidelb. Akad. 1918, 8. Abhand., S. 63.

[2]) P. Lenard, ebenda S. 21.

banden nicht einwandfrei machen. Versuche in dieser Richtung gaben wir auf, da sie uns zu weit von dem Wege abbrachten, den wir zurzeit verfolgen.

Zusammenfassung.

1. Die Ausleuchtung von Phosphoren, für die man bisher Erwärmung oder Lichtquellen benutzt hat, läßt sich auch durch kräftige elektrische Felder hervorrufen.

2. Für eine Reihe von ZnS-Phosphoren zeigt sich eine aufblitzende Ausleuchtung beim Anlegen des Feldes schon bei einer Feldstärke von etwa 3000 Volt/cm, während ein konstantes Feld erst bei etwa 15000 Volt/cm eine zeitlich andauernde Ausleuchtung hervorrief.

Göttingen, Physikalisches Institut, Juni 1920.

Über die Abhängigkeit der Verdampfungswärme des Wassers von der Temperatur.

Von **F. Henning.**

(Eingegangen am 3. Juni 1920.)

Im Anschluß an eine Mitteilung von Herrn v. Steinwehr[1]), die dieselbe Überschrift trägt wie die vorliegende Notiz, sei darauf hingewiesen, daß der Temperaturkoeffizient der Verdampfungswärme r aus rein theoretischen Erwägungen nur für den kritischen Punkt angegeben werden kann, in welchem er den Wert $\frac{dr}{dT} = -\infty$ besitzt. Ferner ist er im Bereich geringer Dampfdrucke einer einfachen Berechnung zugänglich, die sich auf die Differenz der spezifischen Wärmen im flüssigen und dampfförmigen Aggregatzustand stützt. Letztere Beziehung kann für den Fall des Wassers leicht einer Prüfung unterzogen werden.

1. Der Temperaturkoeffizient der Verdampfungswärme des Wassers im Bereich kleiner Drucke. Nach einer bekannten Gleichung der Thermodynamik (siehe z. B. Planck, Thermodynamik, 5. Aufl., S. 154) ist

$$(c_p)_1 - (c_p)_2 = \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} + \frac{r}{v_1 - v_2}\left\{\left(\frac{\partial v_1}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v_2}{\partial T}\right)_p\right\}, \qquad (1)$$

wenn v_1 und v_2 die spezifischen Volumina von Dampf und Flüssigkeit und ferner $(c_p)_1$ und $(c_p)_2$ deren spezifische Wärmen bei konstantem Druck bedeuten. Für den idealen Gaszustand ist v_2 gegen v_1 zu vernachlässigen und $v_1 = \frac{RT}{p_s}$ zu setzen. Dann heben sich das zweite und dritte Glied auf der rechten Seite der vorstehenden Gleichung auf und man erhält

$$\frac{dr}{dT} = (c_p)_1 - (c_p)_2. \qquad (2)$$

Nach den Wärmetabellen[2]) und unter Berücksichtigung der Untersuchung von Knoblauch und Winkhaus[3]) über die Abhängigkeit der spezifischen Wärme des Wasserdampfes vom Druck und der Temperatur gelten folgende Zahlen:

---

[1]) ZS. f. Phys. 1, 333—336, 1920.

[2]) L. Holborn, K. Scheel und F. Henning, Wärmetabellen. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1919.

[3]) O. Knoblauch und A. Winkhaus, ZS. d. Ver. d. Ing. 59, 376, 1915.

Tabelle I.

t	$(c_p)_1$	$(c_p)_2$	$(c_p)_1 - (c_p)_2$
0	0,453	1,005	— 0,552
10	0,455	1,001	— 0,546
20	0,457	0,999	— 0,542
30	0,461	0,998	— 0,537
40	0,463	0,998	— 0,535
50	0,466	1,000	— 0,534

Da das spezifische Volumen des Wasserdampfes bei $t = 40^0$ nur um 0,3 Proz., bei $t = 50^0$ um 0,6 Proz. vom idealen Zustand abweicht, kann bei diesen Temperaturen Gl. (2) noch Anwendung finden. Man erhält dann also $\left(\frac{dr}{dT}\right)_{40} = -0{,}535$ und $\left(\frac{dr}{dT}\right)_{50} = -0{,}534$ cal/Grad. In guter Übereinstimmung biermit stehen die Werte von $\frac{dr}{dT}$, die ich[1]) aus meinen Beobachtungen über die Verdampfungswärme des Wassers auf graphischem Wege ableitete, nämlich $\left(\frac{dr}{dT}\right)_{40} = -0{,}54$ und $\left(\frac{dr}{dT}\right)_{50} = -0{,}56$ cal/Grad.

2. Die Verdampfungswärme des Wassers bei 0⁰. Für die Differenz der Verdampfungswärmen zwischen 0 und 30⁰, bzw. 40⁰, bzw. 50⁰ ergibt sich aus Tabelle I und Gl. (2) $r_0 - r_{30} = 16{,}3$; $r_0 - r_{40} = 21{,}7$; $r_0 - r_{50} = 27{,}1$ cal. Unter Annahme der Werte $r_{30} = 579{,}8$; $r_{40} = 574{,}5$; $r_{50} = 569{,}0$ cal, die aus meinen bis zu 30⁰ herab erstreckten Beobachtungen (vgl. Wärmetabellen) folgen, erhält man somit für die Verdampfungswärme bei 0⁰ die drei gut übereinstimmenden Werte 596,1; 596,2; 596,1 cal. Während meinen Bestimmungen die 15⁰-cal zugrunde liegt, fand Dieterici[2]) in mittleren Kalorien $r_0 = 594{,}8$ cal. Er bediente sich des Eiskalorimeters und nahm die pro mittlere Kalorie eingesogene Quecksilbermenge zu 15,491 mg an. Mit der von Behn[3]) für die 15⁰-Cal angegebene Quecksilbermenge von 15,460 mg ergibt sich aus den Dietericischen Bestimmungen $r_0 = 596{,}0$ cal.

Für die Verdampfungswärmen des Wassers bei 0⁰ soll hiernach der Wert 596,1 cal angenommen werden. Ausgehend von dieser Zahl sind in geringer Abweichung von den Wärmetabellen für 10 und 20⁰ die Werte $r_{10} = 590{,}6$ und $r_{20} = 585{,}2$ cal zu interpolieren.

1) F. Henning, Ann. d. Phys. (4) **29**, 464, 1909.
2) C. Dieterici, Ann. d. Phys. (4) **16**, 912, 1905.
3) U. Behn, Ann. d. Phys. (4) **16**, 668, 1905.

Schluß. Tabelle II gibt eine Zusammenstellung über die Verdampfungswärmen des Wassers und ihren Temperaturkoeffizienten. Sie stimmt in der zweiten Spalte zwischen 30 und 180° mit den Wärmetabellen überein und ist zwischen 0 und 30° durch die eben berechneten Werte vervollständigt. Die dritte Spalte enthält den Temperaturkoeffizienten der Verdampfungswärmen, der für den Bereich von 40 bis 170° aus meiner[1]) früheren Arbeit entnommen wurde und von 0 bis 30° aus Tabelle I übertragen ist.

Tabelle II.

t	r	$\frac{dr}{dT}$	t	r	$\frac{dr}{dT}$	t	r	$\frac{dr}{dT}$
0	596,1	— 0,55	70	557,6	— 0,59	140	511,4	— 0,72
10	590,6	— 0,55	80	551,6	— 0,61	150	504,2	— 0,72
20	585,2	— 0,54	90	545,4	— 0,62	160	497,0	— 0,72
30	579,8	— 0,54	100	539,1	— 0,64	170	489,8	— 0,72
40	574,5	— 0,54	110	532,6	— 0,67	180	482,7	—
50	569,0	— 0,56	120	525,8	— 0,70			
60	563,4	— 0,57	130	518,7	— 0,72			

Berlin-Lichterfelde, den 2. Juni 1920.

1) F. Henning, l. c., S. 464.

Zusatz zu meiner Untersuchung: „Über die Abhängigkeit der Verdampfungswärme des Wassers von der Temperatur“[1]).

Von H. v. Steinwehr.

(Eingegangen am 8. Juni 1920.)

In betreff der in der oben genannten Abhandlung aufgestellten Formeln für die Verdampfungswärme scheint, worauf mich Herr Henning aufmerksam machte, die Möglichkeit eines Mißverständnisses vorzuliegen. Ich möchte deshalb noch einmal besonders hervorheben, daß selbstverständlich die Gültigkeit der Formel nur für das Gebiet von 30 bis 180° als erwiesen anzusehen ist. Sollte sich außerhalb dieses Temperaturbereichs die Differenz der spezifischen Wärmen in anderer Weise als linear mit der Temperatur ändern, so müßte die Art dieser Abhängigkeit ermittelt und in die Formel eingeführt werden. Daß eine Extrapolation von etwa 200° auf den kritischen Punkt, an dem bekanntlich $r = 0$ und $dr/dT = -\infty$ [2]) werden, kein richtiges Resultat mehr ergibt, war mir von Anfang an bekannt. Andererseits glaubte ich die Vermutung aussprechen zu dürfen, daß bei einer so weitgehenden Übereinstimmung, wie sie die Formel tatsächlich leistet, eine Extrapolation um 30° nicht als ganz unberechtigt anzusehen wäre, besonders da die direkte Bestimmung der Verdampfungswärme bei 0° schwierig, und eine anderweitige theoretische Berechnung ebenfalls nicht ohne Extrapolation ausführbar ist.

Berlin-Lichterfelde, 6. Juni 1920.

---

[1]) ZS. f. Phys. **1**, 333, 1920.
[2]) Bakker, Journ. de phys. (3) **6**, 131, 1897.

Zeitschrift für Physik

Herausgegeben von der
Deutschen Physikalischen Gesellschaft
als Ergänzung zu ihren „Verhandlungen“

2. Band, 3. Heft **1920**

Theoretische Bemerkungen über den Diamagnetismus einatomiger Gase.

Von **W. Pauli jr.**

(Eingegangen am 18. Juni 1920.)

1. Kürzlich ist es Debye[1]) gelungen zu zeigen, daß die van der Waalsschen Kohäsionskräfte allein bestimmt sind durch die Dielektrizitätskonstante des betreffenden Gases und durch die Quadrupolmomente seines Moleküls oder Atoms. Darunter sind verstanden die über alle Einzelladungen desselben zu erstreckenden Summen

$$\sum e x^2, \quad \sum e y^2, \quad \sum e z^2, \quad \sum e x y, \quad \sum e x z \quad \sum e y z.$$

Speziell können ganz analog zu den Verhältnissen beim mechanischen Trägheitsmoment solche Achsen eingeführt werden, daß die letzten drei Summen verschwinden. Die Quadrupolmomente für diese Hauptachsen seien

$$\left.\begin{aligned} \Theta_1 = \sum e \xi^2, \quad \Theta_2 = \sum e \eta^2, \quad \Theta_3 = \sum e \zeta^2 \\ \left(\sum e \xi \eta = \sum e \xi \zeta = \sum e \eta \zeta = 0\right) \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Dann kommt für die van der Waalssche Kohäsionskraft nur die Kombination

$$\left.\begin{aligned} \tau^2 &= \Theta_1^2 + \Theta_2^2 + \Theta_3^2 - (\Theta_1 \Theta_2 + \Theta_1 \Theta_3 + \Theta_2 \Theta_3) \\ &= \tfrac{1}{2}\left[(\Theta_1 - \Theta_2)^2 + (\Theta_1 - \Theta_3)^2 + (\Theta_2 - \Theta_3)^2\right] \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

der Hauptmomente Θ_1, Θ_2, Θ_3 in Betracht. Die so definierte Größe τ konnte Debye für eine Reihe von Gasen aus der beobachteten van der Waalsschen Konstante a und unabhängig davon aus der Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung berechnen.

2. Es ist deshalb von Interesse, noch andere Eigenschaften der Substanzen zu finden, welche von dem spezielleren Bau der Moleküle oder Atome unabhängig sind und allein von den Quadrupolmomenten Θ_1, Θ_2, Θ_3 abhängen. Eine solche Eigenschaft ist nun der Diamagnetismus, wenigstens solange es sich um einatomige Gase handelt. Für andere Aggregatzustände wird das Problem infolge

[1]) Phys. ZS. **21**, 178, 1920.

der Wechselwirkung der Moleküle (Atome) sehr verwickelt und auch für mehratomige Gase scheint die diamagnetische Suszeptibilität, wie noch näher begründet werden wird, nicht ohne weiteres angebbar.

Was nun die einatomigen Gase anlangt, so kann Abwesenheit des Paramagnetismus aus zwei Gründen vorhanden sein. Entweder das Atom hat im natürlichen (unangeregten) Zustand bei Abwesenheit eines äußeren Feldes kein magnetisches Moment oder das Atom hat zwar ein Moment, aber es stellt sich beim Einschalten des äußeren Magnetfeldes nicht die Maxwell-Boltzmannsche Verteilung der Richtungen der magnetischen Achsen der Atome ein, sondern die Wahrscheinlichkeiten dieser Richtungen bleiben unverändert, so daß im ganzen keine Magnetisierung erfolgt[1]). Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten könnten Messungen der magnetischen Suszeptibilität der Alkalimetalldämpfe bringen, von der noch nicht einmal das Vorzeichen bekannt ist. Es ist nämlich aus Modellgründen wahrscheinlich, daß die Atome der Alkalimetalle von Haus aus ein magnetisches Moment besitzen. Für das Folgende ist jedoch die Beantwortung dieser an sich interessanten Frage gleichgültig.

Die Berechnung des Atomdiamagnetismus gestaltet sich unter geringer Modifikation der bekannten Langevinschen Betrachtung folgendermaßen. Nach dem Theorem von Larmor erhält das ganze Elektronensystem des Atoms beim Einschalten des äußeren Magnetfeldes von der Stärke H eine zusätzliche Winkelgeschwindigkeit um die Achsenrichtung desselben vom Betrag

$$\omega = \frac{1}{2} \eta H, \tag{3}$$

worin

$$\eta = \frac{e}{mc} = 1{,}77 . 10^7 \tag{4}$$

die spezifische Ladung des Elektrons bedeutet. Über die Art der Elektronenbahnen im Atom ist dabei gar nichts vorausgesetzt. (Bei einem Molekül besteht dagegen das Larmorsche Theorem (3) nicht ohne weiteres zu Recht und dies ist der Hauptgrund dafür, warum wir mehratomige Gase von der Betrachtung ausgeschlossen haben.) Diese erzwungene Rotation um die Achse des Magnetfeldes erzeugt

[1]) Für das diamagnetische Helium hat man bisher ohne Bedenken Modelle konstruiert, welche ein magnetisches Moment besitzen. Sollte dies der Wirklichkeit entsprechen, so wäre hier die zweite der oben erwähnten Möglichkeiten verwirklicht. Dagegen ist es durch die theoretischen Untersuchungen von W. Lenz über Bandenspektren (Verh. d. Deutschen Phys. Ges. **21**, 632, 1919) sehr wahrscheinlich geworden, daß die Moleküle H_2 und N_2 im unangeregten Zustand kein Moment haben.

ein der Feldstärke H entgegengesetzt gerichtetes magnetisches Moment pro Atom von der Größe

$$m = \frac{1}{2c}\overline{\Sigma e r^2 \omega} = \frac{\eta}{4c} H.\overline{\Sigma e r^2}. \tag{5}$$

r bedeutet den Abstand des Elektrons von der durch den Kern gelegten Achse des äußeren Feldes (also eine bei nicht kreisförmigen Bahnen oder bei kreisförmigen Bahnen, welche nicht auf der magnetischen Achse senkrecht stehen, zeitlich veränderliche Größe), der Querstrich den zeitlichen Mittelwert, und die Summe ist zu erstrecken über alle Elektronen des Atoms. Nun hat man noch zu mitteln über alle Orientierungen des Atoms zur Feldrichtung. Legen wir die z-Achse eines Koordinatensystems x, y, z in die Feldrichtung, sind α_1, α_2, α_3 die Kosinusse der Winkel, welche diese mit den Hauptachsen ξ, η, ζ einschließt, und ist endlich R der Abstand eines Elektrons vom positiven Kern, so wird

$$z = \xi\alpha_1 + \eta\alpha_2 + \zeta\alpha_3$$

und mit Einführung der Abkürzung

$$\left.\begin{aligned} \overline{\Sigma e R^2} &= \Theta_1 + \Theta_2 + \Theta_3 = \Theta; \\ \overline{\Sigma e r^2} &= \Theta - \overline{\Sigma e z^2} = \Theta - (\Theta_1\alpha_1^2 + \Theta_2\alpha_2^2 + \Theta_3\alpha_3^2) \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Bei der Mitteilung über alle Orientierungen des Atoms wird nun

$$\overline{\alpha_1^2} = \overline{\alpha_2^2} = \overline{\alpha_3^2} = \frac{1}{3}\,^{1)},$$

folglich

$$\overline{\Sigma e r^2} = \frac{2}{3}\Theta \tag{7}$$

und nach (5)

$$m = \frac{\eta}{6c} H.\Theta. \tag{8}$$

Das Moment pro Grammatom ergibt sich daraus durch Multiplikation mit der Loschmidtschen Zahl $L = 6{,}06 \,.\, 10^{23}$ für das Mol, also wird endlich der Atomdiamagnetismus

$$\chi_A = \frac{\eta}{6c} L.\Theta\,^{2)}. \tag{9}$$

---

[1]) Dabei werden alle Orientierungen als gleichwahrscheinlich vorausgesetzt. Diese Annahme verursacht möglicherweise wegen der räumlichen Quantelung im Zahlenfaktor der Endformel einen Fehler, doch verfälscht sie sicher nicht die Größenordnung der errechneten Suszeptibilität, also auch nicht das Endergebnis dieser Note.

[2]) Solange die Wechselwirkung der Atome und in der Feldstärke H quadratische Glieder vernachlässigt werden können, verlangt also die Theorie bei einatomigen Gasen exakte Temperaturunabhängigkeit der diamagnetischen Suszeptibilität.

Einsetzung der Zahlenwerte gibt

$$\underline{\chi_A = 5{,}96 \,.\, 10^{19}\, \Theta, \quad \Theta = 1{,}68 \,.\, 10^{-20}\, \chi_A.} \tag{9a}$$

3. Dieser einfache Zusammenhang scheint die Möglichkeit zu bieten, außer τ noch eine zweite Kombination der elektrischen Hauptmomente Θ_1, Θ_2, Θ_3, nämlich ihre Summe Θ zu ermitteln. Die Kenntnis beider würde gestatten, über den Bau der Atome einige präzise Angaben zu machen. Leider erweist sich aber dieser Weg wenigstens vorläufig als ungangbar. Nur ganz wenige Beobachtungen über das magnetische Verhalten einatomiger Gase liegen vor. Erstens hat Tänzler[1]) die Suszeptibilität k von Helium und Argon gemessen und findet

$$\text{für He} \;\ldots\ldots\; \varkappa = -1{,}75 \,.\, 10^{-9},$$
$$\text{für Ar} \;\ldots\ldots\; \varkappa = -9{,}53 \,.\, 10^{-9},$$

ferner hat Také Soné[2]) die Suszeptibilität von Ar als Differenz der Suszeptibilität von atmosphärischem und chemisch reinem Stickstoff bestimmt zu

$$\text{Ar} \;\ldots\ldots\; \varkappa = -10{,}4 \,.\, 10^{-9}.$$

Zu den Messungen von Tänzler ist zu bemerken, daß sie relative Messungen sind. Bei der Berechnung der absoluten Werte der $\varkappa$ wird die Suszeptibilität von O_2 als gegeben angenommen zu

$$\varkappa_{O_2} = +0{,}123 \,.\, 10^{-6}.$$

Nach den genaueren Messungen von Také Soné[2]) ist zu setzen

$$\varkappa_{O_2} = +0{,}148 \,.\, 10^{-6},$$

so daß die Tänzlerschen Werte noch mit 1,20 zu multiplizieren sind.

$$\varkappa_{He} = -2{,}10 \,.\, 10^{-9}, \quad \varkappa_{Ar} = -11{,}4 \,.\, 10^{-9}.$$

Letzterer Wert stimmt mit dem von Soné leidlich überein. Alle Werte sind reduziert auf 0° C und 760 mm Druck. Daraus ergeben sich die Atommagnetismen durch Multiplikation mit dem Molvolum $22{,}4 \,.\, 10^3$ der Gase

$$\text{für He} \ldots \chi_A = 4{,}6 \,.\, 10^{-5} \text{ (Tänzler korr.)}$$
$$\text{für Ar} \ldots \begin{cases} \chi_A = 25{,}2 \,.\, 10^{-5} \text{ („ „)} \\ \chi_A = 23{,}3 \,.\, 10^{-5} \text{ (Soné)} \end{cases}$$

und weiter nach (9a):

$$\underline{\Theta_{He} = 7{,}7 \,.\, 10^{-25}}, \quad \underline{\Theta_{Ar} = 42 \,.\, 10^{-25}} \text{ bzw. } \underline{39 \,.\, 10^{-25}}.$$

Diese Werte sind jedoch gaskinetisch und modellmäßig völlig unmöglich! Bei Atomdimensionen von der Größenordnung 10^{-8} ist

[1]) Ann. d. Phys. 24, 931, 1907.

[2]) On the Magnetic Susceptibilities of Hydrogen and some other Gases. Phil. Mag. 39, 305, 1920.

bei He ein Wert für Θ von höchstens 7 bis $8 \cdot 10^{-26}$, bei Ar von etwa 10 bis $30 \cdot 10^{-26}$ zu erwarten. Man kann also sagen, daß die beobachteten Suszeptibilitäten von He und Ar mindestens 10mal größer sind als die theoretisch zu erwartenden. Dies ist um so verwunderlicher, als wir hier keine anderen theoretischen Grundlagen verwendet haben als die Lorentzsche Kraft und das Biot-Savartsche Gesetz und als die Grundbahnen (s-Terme) sich nach Sommerfeld[1]) beim Zeeman-Effekt normal verhalten. Die angeführten Messungen erwecken zwar den Eindruck, als ob ihr Fehler kaum mehr als 30 Proz. betragen würde, doch ist es immerhin möglich, daß die sonst so schwer verständliche Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment auf Messungsfehlern beruht[2]). Zweck dieser Zeilen ist es, zu weiteren Messungen anzuregen, welche diese wichtige Frage entscheiden könnten.

München, Institut für theoretische Physik.

---

[1]) Naturw. 8, 61, 1920.

[2]) Die von Soné für die diamagnetischen Suszeptibilitäten von Molekülgasen angegebenen Werte haben durchaus die theoretisch zu erwartende Größenordnung.

Experimentelle Untersuchung des Schroteffektes in Glühkathodenröhren.

Von **W. Schottky** und **C. A. Hartmann**.

Mitteilung aus dem Laboratorium K des Wernerwerkes von Siemens & Halske.

(Eingegangen am 17. Juni 1920.)

Im Jahre 1918 hat der eine von uns eine theoretische Untersuchung veröffentlicht[1]) über die Stromschwankungen, die in einem an eine Glühkathodenröhre angeschlossenen Schwingungskreis auftreten können. Ein solcher Schwingungseffekt wurde unter anderem erwartet auf Grund der bekannten Vorstellung, daß die Elektrizität das Vakuum nicht in einem gleichmäßigen Fluß passiert, sondern in gegeneinander scharf abgegrenzten Quanten von endlicher Größe; die aufgestellte Endformel[2]) enthält im besonderen die Voraussetzungen, daß die Größe aller Elementarladungen gleich und gleich dem aus verschiedenen anderen Gründen angenommenen Wert von $4{,}77 \,.\, 10^{-10}$ elektrostatischen Einheiten sei, und daß die Aussendung der einzelnen Elementarquanten aus einem glühenden Draht als eine Reihe voneinander vollständig unabhängiger Elementarereignisse sich darstellt.

Im Laboratorium K des Wernerwerkes von Siemens & Halske sind nun von Herrn Hartmann Messungen des Effektes vorgenommen worden. Sie ergaben folgende unserer Meinung nach sichere, jedoch vollständig unerwartete Ergebnisse:

1. Der Effekt ist zwar vorhanden und unter den gewählten Versuchsbedingungen erheblich stärker als der reine Wärmeeffekt[3]), jedoch erheblich kleiner, als erwartet, so daß sich daraus 100- bis 1000mal kleinere Elementarquanten berechnen würden, als dem sonst angenommenen Werte entspricht.

2. Der für die Elementarladung berechnete Wert ist jedoch nicht unter allen Versuchsbedingungen konstant oder willkürlich schwankend, sondern zeigt einen Gang mit der Frequenz in dem Sinne, daß mit abnehmender Frequenz eine Annäherung an den bisherigen Standardwert zu verzeichnen ist.

Die genaueren Ergebnisse der Messung sowie die Schlüsse, die wir daraus zu ziehen geneigt sind, wird Herr Hartmann in seiner in einiger Zeit erscheinenden Dissertation veröffentlichen. Es handelt sich dabei um zunächst größenordnungsmäßige Messungen zwischen 250 und 2500 Perioden; erwünscht wäre es uns, wenn die Resultate von anderen nachgeprüft und über ein größeres Frequenzgebiet hinweg vervollständigt würden.

---

1) W. Schottky, Ann. d. Phys. (4) **57**, 541, 1918.

2) a. a. O. Gl. 15.

3) a. a. O. I. Teil, Gl. 2.

Über negative Radiometereffekte und Photophorese.

Von **Walther Gerlach.**

Mit drei Abbildungen. — (Eingegangen am 18. Juni 1920.)

Vor einiger Zeit haben Westphal und ich[1]) Versuche über negative Radiometereffekte mitgeteilt. Es konnte gezeigt werden, daß geeignet gebaute Radiometer sich unter Bestrahlung gegen die Lichtquelle drehen. Eine vollständige theoretische Deutung dieses vorher unbekannten Effektes ließ sich noch nicht geben, da die Erklärung des Überganges des negativen Effektes in den positiven bei bestimmten Drucken Schwierigkeiten macht. Wir wiesen schon damals auf die Möglichkeit hin, daß zwischen diesem Effekt und der von Ehrenhaft als „negative Photophorese" bezeichneten Erscheinung[2]) ein Zusammenhang bestehen kann. Einige der damals angestellten Überlegungen sind unter anderem in einer kürzlich erschienenen Notiz Westphals[3]) enthalten. Nachdem Epstein[4]) nachgewiesen hat, daß weder Michauds[5]) Erklärung der negativen Photophorese, noch überhaupt eine Wirkung der Strahlung als „negativer Lichtdruck" elektromagnetisch möglich erscheint, tritt das Bestreben nach Auffinden einer anderen Erklärung dieses Effektes an Stelle der Ehrenhaftschen Anschauung „einer neuen Wechselwirkung zwischen Materie und Strahlung" erneut in den Vordergrund. Im folgenden sollen einige Versuchsergebnisse mitgeteilt werden, welche mit Metallradiometern aus Selen und Molybdänglanz erhalten wurden. Dieselben beweisen, daß bei Bestrahlung sehr dünner Plättchen aus Selen und Molybdänglanz nur solche Bewegungen auftreten, welche zwanglos als Radiometerkräfte zu deuten sind, selbst wenn es Bewegungen gegen die Lichtquelle sind.

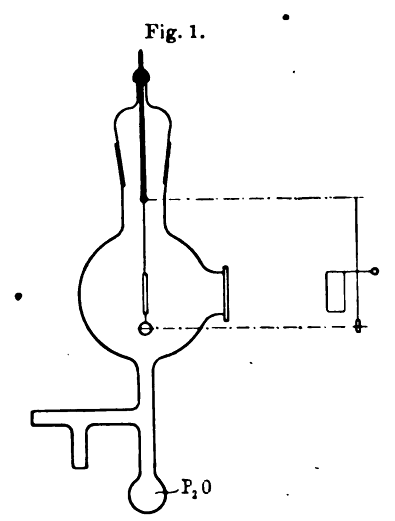
1. Der reine negative Radiometereffekt. Die Anordnung der Versuche gibt Fig. 1. Gepumpt wurde mit Quecksilber-Dampfstrahl- und Diffusionspumpe nach Volmer, zur Druckmessung diente ein Mc Leodsches Manometer. Die Radiometerflügel waren ungeschwärzt und stets sauber mit Alkohol und Äther gewaschen. Bestrahlt wurden sie möglichst homogen, die Verschlußplatte und die verwendeten Linsen waren aus Quarz. Die Ausschläge wurden mit Spiegelablesung

---

1) W. Gerlach u. W. H. Westphal, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 218, 1919.
2) Z. B. F. Ehrenhaft, Ann. d. Phys. (4) **56**, 81, 1918.
3) W. H. Westphal, ZS. f. Phys. **1**, 256, 1920.
4) P. Epstein, Mitt. d. Phys. Ges. Zürich, Nr. 19, 30, 1919.
5) F. Michaud, C. R. **168**, 770, 1919.

beobachtet, Skalenabstand 3 m. Die Radiometer wogen etwa 20 mg und hingen an dünnen Quarzfäden. Dünne Selenplättchen waren nur mit großer Schwierigkeit herzustellen. Es wurde das in einem kleinen Röhrchen geschmolzene Selen auf eine Glasplatte geschleudert, der Tropfen möglichst schnell mit einer zweiten Glasplatte platt gedrückt. Nur ganz selten gelang es, brauchbare metallische Blättchen zu erhalten, welche im reflektierten Licht stahlblau erschienen, rotes Licht durchließen. Bei Bestrahlung mit einer Nernstlampe gaben einige dieser Radiometer bei niederen Drucken schwach positive, andere schwach negative, einzelne kaum meßbare Ausschläge. Hierfür waren, wie aus Versuchen geschlossen wurde, wechselnde, fast unkontrollierbare Oberflächenschichten verantwortlich. Da aber Gleichmäßigkeit bei der erwähnten Herstellung der Radiometer mit Sicherheit nicht zu erhalten war, so wurden diese Versuche abgebrochen, und statt Selen der optisch ähnliche Molybdänglanz genommen.

Fig. 1.



Die Radiometerflügel aus Molybdänglanz wurden von großen Stücken abgespalten und rechteckig zu $5 \times 12\,\mathrm{mm}^2$ geschnitten (Dicke 3 bis $20\,\mu$). Sie sehen gleich wie metallisches Selen im weißen Lichte stahlblau aus und lassen rotes und ultrarotes Licht mit beträchtlicher Lichtstärke durch. Es ergab sich, daß beiderseits frisch gespaltene Blättchen mehr oder weniger große (von wenigen Millimetern bis zu 100 mm) positive Radiometerausschläge gaben, deren Verlauf als Funktion des Druckes ganz den normalen Kurven von **Westphal**[1]) entspricht. Stanniolfolien gaben viel größere Ausschläge.

War dagegen nur eine Seite des Molybdänglanzblättchens frisch gespalten, die andere ein wenig matt[2]), wohl oxydiert durch längere Lufteinwirkung, so erhielt man bei Bestrahlung mit dem Nernststift:

Bei Bestrahlung der frischen Spaltfläche **nur** negativen Effekt.

Bei Bestrahlung der matten Fläche **nur** positiven Effekt.

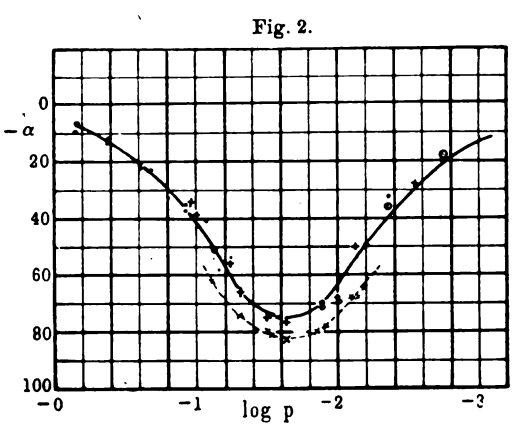
---

[1]) W. H. Westphal, ZS. f. Phys. **1**, 92, 1920.

[2]) Auch die matte Fläche reflektierte noch sehr stark, der Unterschied fiel erst auf bei Vergleich mit einer ganz frischen Spaltfläche.

Fig. 2 gibt eine der gemessenen negativen Radiometerkurven, gezeichnet als Funktion von $\log p$. Die Zeichen . + ○ bedeuten verschiedene Messungsreihen an demselben Flügel, nach mehrmaliger Änderung in der Anordnung, aber bei stets gleicher Bestrahlungsintensität. Die ausgezogene Kurve ist eine normale positive Radiometerkurve, nach den Messungen von Westphal (l. c. S. 94 bis 95, Tabelle 1, Fig. 1), aber negativ gezeichnet. Die Übereinstimmung meiner negativen Kurve mit der Westphalschen normalen Radiometerkurve auf ihrem ganzen Verlauf ist eine so vollkommene, daß die gemessene negative Kurve als auf einem reinen radiometrischen Effekt beruhend gedeutet werden muß. Durch die unter 2. mitgeteilten Versuche mit spektral zerlegtem Licht wird dieser Schluß weiter bewiesen.

Fig. 2.



Wurde die alte (matte) Spaltfläche dieses Radiometerflügels bestrahlt, so fand man nur einen positiven Effekt, in Fig. 2 gleichfalls negativ gezeichnet, mit × und gestrichelter Linie.

Erwähnenswert scheint bei den sonst sehr durchsichtigen Versuchen eine Besonderheit in der Einstellung des Ausschlages. Der erste Ausschlag bei Bestrahlung der matten Fläche ist größer als der (positive) Endausschlag. Es scheint sich also auch hier über den positiven Effekt ein negativer Radiometereffekt zu überlagern, der aber möglicherweise nur auf die Durchwärmung des Radiometerflügels zurückzuführen ist. Bei Bestrahlung der frischen Spaltfläche (und rückseitiger matter Fläche) geben manche Radiometer im ersten Augenblick einen ganz kleinen Ausschlag nach positiver Richtung, der aber dann sofort umkehrt und sich in den viel größeren negativen Endausschlag normal einstellt. Auch die erwähnte große Verschiedenheit der radiometrischen Ausschläge bei beiderseitig frischen Spaltflächen hängt hiermit zusammen. Wenn die positiven Ausschläge bei Bestrahlung der einen Fläche größer sind, als bei Bestrahlung der anderen, so stellt sich der kleinere Endausschlag erst nach einem wesentlich größeren positiven Anfangsausschlag ein. Diese Er-

scheinungen treten nicht bei allen Radiometern aus Molybdänglanz auf, so daß für sie wohl stets sekundäre Einflüsse (nicht absolut gleichartige Oberflächen, Wärmeleitung) maßgebend sind.

2. Versuche mit spektralzerlegtem Licht. Es zeigte sich, daß der negative Radiometereffekt an Molybdänglanz fast ausschließlich durch rote und ultrarote Strahlung bedingt ist. Die Untersuchung der Radiometerwirkung bei Bestrahlung mit kurzwelligerem Licht bot Schwierigkeiten, da das Reflexionsvermögen des Molybdänglanzes für diese Wellen sehr hoch ist. So gelangen hier leider nur qualitative Versuche, deren Ergebnisse aber absolut sicher sind. Als Lichtquellen dienten ein stark belasteter Nernststift in Verbindung mit einem lichtstarken Monochromator, derselbe Nernststift mit Farbfiltern und eine Quarzquecksilberdampflampe. Die Resultate dieser Versuche sind:

	λ	Int. [1]	Radiometereffekt
Monochromatorversuche	ultrarot—rot	100	negativ
	hellrot	100	null
	gelb—grün	75	positiv
Filterversuche Hg-Lampe	Gesamtstrahlung	100	— 100 [2]
	Filter I: Ultraviolett—blau absorb.	50	— 70
	Filter II: Wood-Filter	50	schwach positiv
Nernststift	Gesamtstrahlung	100	— 100
	Filter III: Absorb. hellrot—grün	23	— 31
	Filter IV: Absorb. hellrot—violett	20	— 25

Diese Versuche zeigen eindeutig, daß der negative Effekt in den positiven umkehrt, wenn die rote und ultrarote Strahlung, für welche die untersuchte Substanz durchlässig ist, ausgeschaltet wird. Beim Monochromatorversuch heben sich bei hellrot beide Effekte auf, während bei dunkelrot der negative, bei gelbgrün der positive Effekt überwiegt. Die Filterversuche geben indirekt das gleiche Resultat. Bei den Quecksilberlampenversuchen macht sich die Wärmestrahlung der Lampe bei den sehr großen erforderlichen Belastungen störend bemerkbar. Der Versuch mit dem Woodschen Filter ist eindeutig. Auch der in der Tabelle davorstehende Absorptionsversuch mit Filter I zeigt, daß der negative Effekt relativ größer wird, wenn das kurzwellige Licht ausgefiltert

[1]) Parallelmessung mit einem zweiten normalen Radiometer.

[2]) Vergleichszahlen; die gemessenen Ausschläge waren nur einige Millimeter. Zur Vergrößerung der Ausschläge stand die Skale in spitzem Winkel zur Strahlenrichtung.

wird, d. h. daß sich bei Gesamtstrahlung über den negativen Effekt durch die langwellige Strahlung ein positiver Effekt der kurzwelligen Strahlung überlagert. Das gleiche Resultat ergeben die beiden Versuche mit dem Nernststift.

3. Deutung der Versuche. Von besonderem Interesse sind die Versuche mit der Molybdänglanzfolie, deren bestrahlte Vorderseite eine frische Spaltfläche, deren Hinterseite eine oxydierte Fläche ist. Die Folien sind für lange Wellen durchlässig (der Nernststift erscheint, durch die Folie gesehen, tiefrot). Die durchdringenden Strahlen werden in der hinteren oxydierten Schicht stärker absorbiert [1]). Daher wird diese Fläche wärmer als die vordere und das Radiometer dreht sich gegen das Licht. Sobald die durchdringenden langwelligen Strahlen ausgefiltert werden, kehrt sich der Effekt in den normalen positiven Radiometereffekt um. Negativer Effekt bei Bestrahlung mit langen Wellen, positiver Effekt bei Bestrahlung mit kurzen Wellen, positiver Effekt bei Bestrahlung der oxydierten Fläche und positiver Effekt bei beiderseits gleichartigen frischen Spaltflächen: sämtliche Radiometerwirkungen zeigen die Druckabhängigkeit des normalen Radiometereffektes, ohne irgend einen Hinweis auf das Vorhandensein einer anderen Wirkung der Strahlung auf die Materie als die der Erwärmung durch Absorption zu geben.

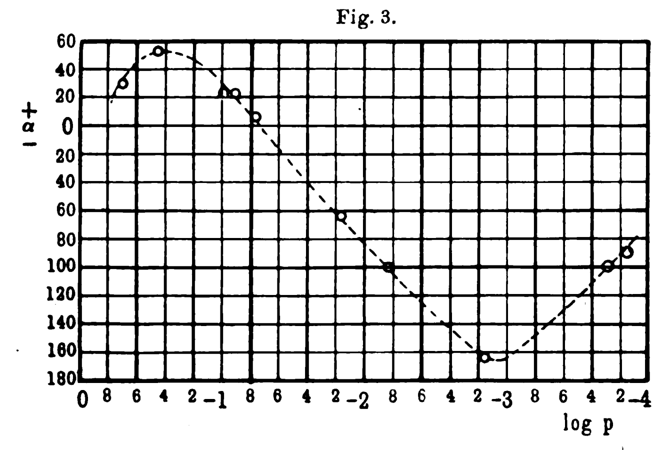
Bezüglich des von Westphal und mir an berußten Radiometern untersuchten negativen Effekte sagen die hier mitgeteilten Versuche zunächst mit Bestimmtheit, daß ein negativer Radiometereffekt an sich möglich ist, und daß er nicht als eine Folge einer verborgenen Strömungsstörung gedeutet werden kann. Ferner zeigt der Vergleich der früheren und der jetzigen Ergebnisse, daß der reine negative Radiometereffekt an gewissen Molybdänglanzfolien ein optischer Effekt ist, während der negative Radiometereffekt an Ruß nicht als rein optisch gedeutet werden kann; denn der normalen Radiometerdruckabhängigkeit, wie sie Westphal an normalen (dick berußten) Radiometern als positiven Effekt und ich hier an den beschriebenen Metallradiometern als negativen Effekt finde, überlagert sich bei dem negativen Radiometereffekt an (dünnem) Ruß eine zweite Druckabhängigkeit, nämlich die früher mitgeteilte Umkehr des positiven

[1]) Wird die hintere Fläche nicht als absorbierend, sondern als die langwellige Strahlung reflektierend angenommen, so liegt auch dann das Maximum der Temperatur in der hinteren Fläche. Es wird hier aber Absorption angenommen, weil die Bestrahlung dieser oxydierten Fläche mit gleichartiger Strahlung einen positiven Radiometereffekt gibt, der größer ist als der negative.

in den negativen Effekt bei einem gewissen Druck. Dieser hiermit isolierte Rußeffekt dürfte eine Folge der variablen Leitfähigkeit des Rußes bei verschiedenen Drucken sein und im Zusammenhang stehen mit dem vor einiger Zeit an Bolometern gefundenen Rußeffekt[1]. Diese Frage wird weiter untersucht werden.

Hier sei nur kurz eine vorläufige Beobachtung erwähnt. Ein Radiometer aus Glimmer, einseitig dick berußt, wird mit einem Nernststift von der unberußten Seite her bestrahlt. Wurde im Maximum des negativen Effektes (s. Fig. 3) die Strahlung durch eine Kupfer-

Fig. 3.



ammoniaklösung gefiltert, so ging der negative Effekt in einen schwach positiven über. Das auf der Rußseite geschwärzte Glimmerradiometer ist aber kein vollständiges Modell des Selen- oder Molybdänglanzradiometers, weil durch den Ruß zu dem optischen Effekt noch ein mit dem Druck variabler Wärmeleitungseffekt hinzutritt.

Zusammenfassung: Bei der Untersuchung von Radiometern aus Selen und Molybdänglanz wurden nur solche Bewegungen gefunden, welche als reine Radiometerwirkungen infolge der Erwärmung durch absorbierte Strahlung zu deuten sind.

Elberfeld, Juni 1920.

Phys. Lab. d. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.

[1]) W. Gerlach, Ann. d. Phys. (4) **50**, 245, 1916.

Entmischungsvorgänge und Auftreten von Druckdifferenzen in der positiven Säule der Edelgase und ihre Erklärung durch den elastischen Elektronenstoß. Folgerungen für isotope Edelgase.

Von **Franz Skaupy**.

(Eingegangen am 20. Juni 1920.)

§ 1. Einleitung. Vor einiger Zeit habe ich (Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 230, 1916) gezeigt, daß Gemische von Edelgasen, die in einer von Gleichstrom durchflossenen langgestreckten Entladungsröhre sich befinden, sich sehr rasch entmischen, derart, daß z. B. von zwei Gasen das eine an der Kathode, das andere an der Anode sich anreichert. Zur Erklärung wurde die verschiedene Ionisierungsspannung der Gase herangezogen und in einer späteren Abhandlung (Verh. d. D. Phys. Ges. **19**, 264, 1917) auch noch die verschiedene Neigung der neutralen Atome zur Bildung der negativen Molionen.

Schon in der älteren Literatur finden sich Angaben, insbesondere von J. J. Thomson und Baly (die zugehörige Literatur findet man in Lehmann, Elektrische Lichterscheinungen 1898, S. 265, 266, 275 zusammengestellt), nach denen es durch Funkenentladungen in Kapillaren gelungen ist, Gasgemische (allerdings nicht Edelgase) zu trennen. Die Arbeiten wurden, wie es scheint, wenig beachtet und ihr Resultat, jedoch mit Unrecht, angezweifelt. Vom Standpunkt der von mir gegebenen Erklärung der Erscheinung auf Grund der Ionisierungsspannungen ist jedoch eine Beobachtung von Thomson auffällig, daß in einem Gemisch zweier Gase, im besonderen Fall Wasserstoff und Sauerstoff, sich nicht immer dasselbe an der Kathode anreichert, sondern je nach den Versuchsbedingungen bald das eine, bald das andere; desgleichen eine von Baly, daß in Stickstoff–Sauerstoffgemischen der Sauerstoff zur Kathode wandert.

§ 2. Der elastische Elektronenstoß. Diese Beobachtungen, aber auch vor allem die im folgenden angegebenen Gründe bewogen mich, noch nach weiteren Ursachen für den Entmischungsvorgang zu suchen. In meiner bereits erwähnten Arbeit über die Druckdifferenzen, die sich bei der Gleichstromentladung durch Edelgase bei hohen



Stromdichten längs der positiven Säule ausbilden, zwingt die beobachtete beträchtliche Druckerhöhung an der Anode entweder zur Annahme einer reichlichen Bildung negativer Molionen, welche größere Geschwindigkeit haben als die vorhandenen positiven Ionen, oder aber zur Annahme, daß die nach der Anode strömenden Elektronen einen beträchtlichen Druck auf das Gas ausüben und dasselbe zur Anode drängen. Die letztere Annahme scheint mir die weit wahrscheinlichere, ist sie richtig, dann ist es also im wesentlichen der elastische Stoß der negativen Elektronen auf die Edelgasatome, welcher diese Druckdifferenzen hervorbringt (§ 4). Eine einfache Überlegung zeigt, wie sich derselbe bei Gemischen von Edelgasen äußern muß.

In einem Gemisch zweier Edelgase, welche z. B. in gleicher Menge vorhanden sein mögen, denke man sich die als ruhend gedachten Atome durch Elektronen von der Geschwindigkeit v_1 zentral in der Richtung nach der Anode gestoßen. Ist m_1 die Masse des Elektrons, m_2 die des gestoßenen Atoms, c_2 die Geschwindigkeit des vor dem Stoß ruhenden Atoms nach dem Stoß, so gilt die Gleichung $c_2 = \frac{2\,v_1}{1 + \frac{m_2}{m_1}}$, wofür man auch schreiben kann (da bei der Kleinheit von m_1 der Bruch $\frac{m_2}{m_1}$ groß ist gegen 1) $c_2 = \frac{2\,v_1\,m_1}{m_2}$. Für die Atome des zweiten Gases gilt analog $c_3 = \frac{2\,v_1\,m_1}{m_3}$, woraus folgt:

$$c_2 : c_3 = m_3 : m_2.$$

Die leichteren Atome erhalten also eine größere Geschwindigkeit in der Richtung nach der Anode, was notwendig zu einer Entmischung führen muß, wenn die Wahrscheinlichkeiten, von Elektronen gestoßen zu werden, für beide Arten von Atomen gleich sind. Dies ist allerdings nicht genau der Fall, jedoch in einem für die vorliegende Betrachtung genügendem Maße.

Demnach bewirken die elastischen Elektronenstöße eine Entmischung in dem Sinne, daß die leichteren Gasatome nach der Anode wandern. Bei Edelgasen trifft hohe Ionisierungsspannung mit niedrigem Atomgewicht zusammen, es läßt sich also bei diesen nicht ohne weiteres eine Entscheidung treffen, ob die Verschiedenheit der Ionisierungsspannung oder der elastische Elektronenstoß für den Entmischungsvorgang wichtiger ist. Für isotope Edelgase liegt die Sache anders, worauf ich weiter unten noch zurückkomme. Es gibt aber auch Gasgemische, bei denen das leichtere Gas die niedrigere Ionisierungsspannung aufweist, z. B. Stickstoff und Sauerstoff. Schon Baly (Phil.

Mag. **35**, 200, 1893) hat die Frage, ob die Entmischung vom Molekulargewicht des Gases abhängt, in Erwägung gezogen. Er fand, daß sich Stickstoff und Sauerstoff entsprechend dem geringen Unterschied im Molekulargewicht nur schwer entmischen, wobei dann der Sauerstoff zur Kathode geht, während er, wenn die Erklärung auf Grund der Ionisierungsspannungen in Betracht käme, zur Anode wandern müßte. Da hier von elastischen Stößen, wenigstens bei Sauerstoff nicht die Rede sein kann, läßt sich für diesen Fall auch die obige einfache Theorie der Entmischung durch elastischen Elektronenstoß nicht anwenden.

§ 3. Trennung von Isotopen. Die in § 2 ausgesprochene Auffassung, daß der elastische Elektronenstoß bei Edelgasgemischen eine wesentliche Ursache der Entmischung bildet, ist besonders wichtig für die Frage, ob sich isotope Edelgase in bequemer Weise in Quantitäten entmischen lassen. So lange man die Größe der Ionisierungsspannung als Hauptursache der Entmischung annimmt, kann diese Frage nicht bejahend entschieden werden, obwohl auch dann die verschiedene Diffusionsgeschwindigkeit der isotopen positiven Ionen eine gewisse Trennung herbeiführen muß. Anders, wenn die Masse der zu entmischenden Atome, welche ja das unterscheidende Hauptmerkmal der Isotopen darstellt, für die Entmischung bestimmend ist. Man muß dann erwarten, daß die Entmischung auch größerer Quantitäten leicht möglich ist.

§ 4. Druckgefälle und elektrische Feldstärke in Edelgasröhren. In meiner schon erwähnten Arbeit über die Druckdifferenzen wurde gezeigt, daß bei Argonröhren innerhalb eines gewissen Druckgebietes (etwa 0,5 bis 3 mm Hg), die sich bei einer gegebenen Stromstärke einstellende Druckdifferenz zwischen den Enden der 600 mm langen, 0,8 cm weiten Röhre umgekehrt proportional dem in der Röhre herrschenden Druck war. Durch einen Irrtum wurde diese Beziehung für alle Edelgase als gültig angenommen und darauf eine Theorie der Erscheinung gegründet. Diese kann wohl nicht richtig sein, da die Beziehung nur für Argon in dem genannten Druckgebiet erfüllt ist, aber nicht z. B. für Neon oder Helium. Bei Argon aber fällt, wie sich herausstellte, die Gültigkeit der Beziehung mit der gleichzeitigen Gültigkeit einer anderen sehr ähnlichen, auch nur für Argon gültigen zusammen. Es ist nämlich in demselben Druckintervall auch die elektrische Feldstärke annähernd dem Druck umgekehrt proportional. Es liegt sehr nahe, einen engeren Zusammenhang zwischen dem Druckgefälle und der elektrischen Feldstärke zu vermuten. Wenn man das Druckgefälle auf den elastischen Elektronen-

tstoß zurückführt, muß man annehmen, daß der in entgegengesetzter Richtung wirkende Stoß der positiven Ionen aus irgend einem Grunde die Wirkung des Elektronenstoßes nicht aufhebt. Folgende Betrachtungen lassen dies verständlich erscheinen:

Wir machen die vereinfachende Annahme, daß in einem Zeitmoment die in der Volumeinheit vorhandenen Ionen bzw. Elektronen sich ruhend an solchen Stellen befinden, daß sie in der Richtung des Feldes um eine halbe mittlere freie Weglänge vom Zusammenstoß mit neutralen Atomen entfernt sind. Unter dem Einfluß des Feldes werden sie dann nach einiger Zeit alle zugleich mit den Atomen zusammenstoßen, nachdem ihre Bewegungsgröße in dieser Zeit t auf Kt angewachsen ist ($K = \mathfrak{E} e$ ist die auf das Ion wirkende elektrische Kraft, $\mathfrak{E}$ die Feldstärke). Wir nehmen weiter an: 1. daß alle Stöße zentral, 2. daß die gestoßenen Atome vor dem Stoß ohne Bewegung sind. Die erste Annahme ist ungenau, kann jedoch das Wesen des abzuleitenden Resultates nicht ändern. Die zweite ist dadurch gerechtfertigt, daß bei den hohen Feldstärken, die hier vorausgesetzt werden, die im elektrischen Feld erlangten Ionengeschwindigkeiten die der Wärmebewegung der Atome weit übertreffen. Wir können nun die Impulse berechnen, welche die positiven Ionen in der einen Richtung, die Elektronen in der entgegengesetzten auf die neutralen Atome der Volumeinheit ausüben und somit das Druckgefälle, das als Differenz beider Wirkungen in der einen Richtung übrigbleibt. Da die positiven Ionen die gleiche Masse haben wie die gestoßenen Atome, werden sie an diese ihre ganze Geschwindigkeit abgeben. Wenn mit n die Anzahl der Ionen bzw. Elektronen in der Volumeinheit bezeichnet wird, ist der in der Zeiteinheit auf die Volumeinheit durch die positiven Ionen ausgeübte Impuls einfach gleich: nK.

Die Elektronen dagegen kommen beim Stoß nicht zur Ruhe, ihre Geschwindigkeit wird infolge ihrer kleinen Masse in eine ebenso große, aber entgegengesetzt gerichtete verwandelt, der von ihnen ausgeübte Impuls ist daher doppelt so groß, gleich: $2nK$. Das Druckgefälle ist der Differenz beider Impulse gleich:

$$\frac{dp}{dx} = nK = n\mathfrak{E} e.$$

Diese einfache Gleichung erklärt demnach die Druckerhöhung an der Anode und die beobachtete Beziehung zwischen Druckgefälle und Feldstärke. Sie erlaubt, aus beiden den Ionisationsgrad zu berechnen.

Auf die theoretischen Betrachtungen von L. Hamburger (Deutsche Bearbeitung: ZS. f. wissensch. Photographie **18**, 1, 1919), der den hier

behandelten Druckeffekt etwa zur gleichen Zeit wie ich entdeckte, sei bei dieser Gelegenheit hingewiesen.

§ 5. Zusammenfassung. 1. Zur Erklärung der Entmischungsvorgänge in gleichstromdurchflossenen Edelgasen wird der verschiedene Einfluß des elastischen Elektronenstoßes auf Edelgasatome verschiedener Masse herangezogen. 2. Auf Grund dieser Erklärung wird die Möglichkeit, isotope Edelgasgemische in Quantitäten zu entmischen, besprochen. 3. Die in gleichstromdurchflossenen Edelgasröhren beobachtete Druckerhöhung an der Anode wird auf den elastischen Elektronenstoß zurückgeführt und eine einfache Beziehung zwischen Druckgefälle und elektrischer Feldstärke abgeleitet.

Berlin, den 19. Juni 1920.

Der Zusammenhang zwischen den Maxwellschen Gleichungen für Dielektrika und den atomistischen Ansätzen von H. A. Lorentz u. a.

Von H. Faxén.

(Eingegangen am 22. Juni 1920.)

1. Für die elektrooptischen Erscheinungen der Dielektrika hat bekanntlich Maxwell die folgenden Grundgleichungen aufgestellt:

$$-\frac{1}{c}\dot{\mathfrak{H}} = \operatorname{rot}\mathfrak{E}, \tag{1}$$

$$\frac{1}{c}\dot{\mathfrak{D}} = \operatorname{rot}\mathfrak{H}, \tag{2}$$

$$\mathfrak{D} = n^2\mathfrak{E}, \tag{3}$$

$$\operatorname{div}\mathfrak{D} = 0, \tag{4}$$

$$\operatorname{div}\mathfrak{H} = 0. \tag{5}$$

Hier ist $\mathfrak{E}$ die elektrische Feldstärke, $\mathfrak{D}$ die elektrische Verschiebung, $\mathfrak{H}$ die magnetische Feldstärke, c die Lichtgeschwindigkeit und n der Brechungsindex.

Andererseits kann man, wie es z. B. Lorentz in einer seiner ersten Abhandlungen über dieses Thema[1]) getan hat, vom atomistischen Standpunkte ausgehen. Unter der Annahme, daß die Erscheinungen rein harmonische Funktionen der Zeit sind, gelangt man zu der Integralgleichung:

$$\left(1+\frac{8\pi}{3}G\right)\mathfrak{P} = G\left\{\mathfrak{E}_0 + \operatorname{rot}\operatorname{rot}\int\limits_S \frac{\mathfrak{P}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r}dS\right\}. \tag{6}$$

Hier ist S irgendein Teil des Raumes und $\mathfrak{E}_0$ die von außen, d. h. vom Raume außerhalb S, kommende Welle. $4\pi\mathfrak{P}$ ist die Polarisation und G eine reelle oder komplexe Zahl. r ist der Abstand zwischen dem Aufpunkte (x, y, z) und dem Integrationselement dS (mit den Koordinaten ξ, η, ζ). Diese Integralgleichung wird z. B. leicht aus einer Abhandlung von Planck hergeleitet[2]).

In diesem Aufsatze wird gezeigt, daß (6) die Zusammenfassung von den Gleichungen (1) bis (5) darstellt und daß Oseens Auslöschungssatz eine logische Konsequenz davon ist.

---

[1]) H. A. Lorentz, Verh. d. K. Akad. v. Wet. te Amsterdam 18, 1879.

[2]) M. Planck, Berl. Ber. 1902. Zur Gl. (8), S. 482, ziehe man Gl. (15), S. 485, heran und nehme an, daß f eine harmonische Funktion der Zeit ist.

2. Die Herleitung der Formeln (1) bis (5) aus (6) ist schon von **Planck** unter der speziellen Annahme ausgeführt, daß G eine von den Raumkoordinaten unabhängige Größe ist[1]). Hier folgt eine veränderte Darstellung der **Planck**schen Rechnung, welche allgemeingültig ist.

$\mathfrak{E}$, $\mathfrak{D}$, $\mathfrak{H}$, n, ω und χ sollen durch die folgenden Gleichungen festgesetzt werden:

$$\mathfrak{D} = n^2 \mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 + \operatorname{rot}\operatorname{rot} \int\limits_S \frac{\mathfrak{P}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r}\, dS, \tag{7}$$

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0 + i\chi \operatorname{rot} \int\limits_S \frac{\mathfrak{P}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r}\, dS, \tag{8}$$

$$n = \sqrt{\frac{1 + \frac{8\pi}{3} G}{1 - \frac{4\pi}{3} G}}, \tag{9}$$

$$\mathfrak{P}(t) = e^{i\omega t}\mathfrak{Q}, \tag{10}$$

$$\chi = \frac{\omega}{c}. \tag{11}$$

Hier sind $\mathfrak{E}_0$ und $\mathfrak{H}_0$ die von außen kommenden elektrischen und magnetischen Feldstärken. Diese müssen die **Maxwell-Lorentz**schen Gleichungen für Vakuum erfüllen. $\mathfrak{Q}$ ist von der Zeit unabhängig.

Man sieht unmittelbar, daß die Gleichungen (2) bis (5) erfüllt werden. Für den Beweis der Gleichung (1) kann man den untenstehenden Hilfssatz (13) aus der Theorie der partiellen Differentialgleichungen heranziehen.

Wenn $\triangle$ die Operation

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

bedeutet, so gilt

$$\triangle \frac{\mathfrak{P}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r} = \triangle \left\{\frac{e^{i(\omega t - \chi r)}}{r}\mathfrak{Q}\right\} = -\chi^2 \frac{\mathfrak{P}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r}. \tag{12}$$

---

[1]) M. Planck, l. c., S. 483—484.

$\mathfrak{Q}$ ist nämlich eine Funktion von ξ, η, ζ und ist also von x, y, z unabhängig. Wenn (x, y, z) in S liegt, gibt uns die Theorie der partiellen Differentialgleichungen den folgenden Hilfssatz:

$$\triangle \int\limits_S \frac{\mathfrak{P}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r} d S = -4 \pi \mathfrak{P} - \chi^2 \int\limits_S \frac{\mathfrak{P}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r} d S. \tag{13}$$

Wenn man die Operation rot auf (7) anwendet, findet man:

$$\begin{aligned}\operatorname{rot} \mathfrak{D} &= \operatorname{rot} \mathfrak{E}_0 + \operatorname{rot} \operatorname{rot} \operatorname{rot} \int\limits_S \frac{\mathfrak{P}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r} d S \\ &= \operatorname{rot} \left\{ \mathfrak{E}_0 - \triangle \int\limits_S \frac{\mathfrak{P}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r} d S \right\} \\ &= \operatorname{rot} \left\{ \mathfrak{E}_0 + 4 \pi \mathfrak{P} + \chi^2 \int\limits_S \frac{\mathfrak{P}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r} d S \right\} \\ &= -\frac{1}{c} \dot{\mathfrak{H}} + 4 \pi \operatorname{rot} \mathfrak{P}.\end{aligned}$$

Also

$$\operatorname{rot} (\mathfrak{D} - 4 \pi \mathfrak{P}) = -\frac{1}{c} \dot{\mathfrak{H}}.$$

Aus (6), (7) und (9) folgt

$$\mathfrak{D} - 4 \pi \mathfrak{P} = \mathfrak{E}.$$

Also

$$\operatorname{rot} \mathfrak{E} = -\frac{1}{c} \dot{\mathfrak{H}}.$$

Hiermit ist bewiesen worden, daß man auch die Gleichung (1) aus (6) mittels der Festsetzungen (7) bis (11) herleiten kann. Diese Rechnung bleibt auch dann richtig, wenn n und G vom Orte abhängen oder sogar für die drei Koordinatenachsen verschiedene Werte haben (Doppelbrechung).

3. Daß die obenstehende Rechnung umkehrbar ist, soll nun gezeigt werden. Aus den Maxwellschen Gleichungen (1) bis (5) und der Annahme von harmonischer Abhängigkeit der Zeit (mit der Frequenz ω) soll (6) hergeleitet werden, und zwar mittels der Festsetzungen:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4 \pi}{3} G, \tag{14}$$

$$4 \pi \mathfrak{P} = \mathfrak{D} - \mathfrak{E}. \tag{15}$$

Aus (3) und (15) folgt nämlich

$$\mathfrak{D} = \frac{4\pi n^2}{n^2-1}\mathfrak{P}, \quad \mathfrak{E} = \frac{4\pi}{n^2-1}\mathfrak{P}. \tag{16}$$

Aus (4) folgt

$$\operatorname{div} \frac{4\pi n^2 \mathfrak{P}}{n^2-1} = 0, \tag{17}$$

und aus (1) und (2)

$$\operatorname{rot}\operatorname{rot} \frac{4\pi \mathfrak{P}}{n^2-1} = -\frac{1}{c^2}\cdot\frac{4\pi n^2}{n^2-1}\ddot{\mathfrak{P}} = \frac{\omega^2}{c^2}\cdot\frac{4\pi n^2}{n^2-1}\mathfrak{P},$$

oder

$$\operatorname{rot}\operatorname{rot} \frac{4\pi \mathfrak{P}}{n^2-1} = \chi^2\cdot\frac{4\pi n^2}{n^2-1}\mathfrak{P}. \tag{18}$$

Das Vektorfeld $\mathfrak{E}_0$ soll nun durch die Gleichung

$$\mathfrak{E}_0 = \frac{4\pi n^2}{n^2-1}\mathfrak{P} - \operatorname{rot}\operatorname{rot}\int_S \frac{\mathfrak{P}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r}\,dS \tag{19}$$

festgesetzt werden. Infolge (17) gilt

$$\operatorname{div}\mathfrak{E}_0 = 0.$$

Man wende dann die Operation rot rot auf (19) an.

$$\operatorname{rot}\operatorname{rot}\mathfrak{E}_0 = -\triangle\mathfrak{E}_0 = \operatorname{rot}\operatorname{rot}\frac{4\pi n^2\mathfrak{P}}{n^2-1} + \operatorname{rot}\operatorname{rot}\triangle\int_S \frac{\mathfrak{P}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r}\,dS.$$

Da $\mathfrak{D}$ rein harmonisch variieren soll, bekommt man aus (3) und (15) für $\mathfrak{P}$ einen Ausdruck der folgenden Form

$$\mathfrak{P} = e^{i\omega t}\mathfrak{Q}, \tag{20}$$

wo $\mathfrak{Q}$ von x, y, z, t unabhängig ist. Die Hilfsformel (13) ist also hier anwendbar und man erhält

$$-\triangle\mathfrak{E}_0 = \operatorname{rot}\operatorname{rot}\frac{4\pi\mathfrak{P}}{n^2-1} - \chi^2\operatorname{rot}\operatorname{rot}\int_S \frac{\mathfrak{P}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r}\,dS,$$

oder infolge (18) und (19)

$$-\triangle\mathfrak{E}_0 = \chi^2\mathfrak{E}_0.$$

Da $\mathfrak{E}_0$ also die Vakuumgleichungen befriedigt, ist wegen (14) die formale Übereinstimmung von (6) und (19) bewiesen. Es bleibt noch übrig nachzuweisen, daß $\mathfrak{E}_0$ die von außen kommende Welle darstellt. Wenn $\mathfrak{E}_0$ von den Werten des Brechungsindex in S nicht abhängt (Strahlungsquelle und übrige Resonatoren liegen von S weit entfernt), ist der Satz einleuchtend. Läßt man nämlich n sich dem

Wert 1 überall in S nähern, so geht $\mathfrak{P}$ gegen Null und (19) geht in die Gleichung

$$\mathfrak{E}_0 = \mathfrak{D} \; (= \mathfrak{E})$$

über. Was man aber vom mediumdynamischen Standpunkte aus mit „einfallende Welle $\mathfrak{E}_0$" meinen soll, ist meines Wissens im allgemeinen Falle nicht früher festgesetzt worden. Es gibt keine andere Möglichkeit, als die einfallende Welle durch (19) zu definieren. Dadurch gelangt man zur Übereinstimmung mit der atomistischen Anschauungsweise.

4. Jetzt soll in (19) das Glied

$$\operatorname{rot}\operatorname{rot}\int\limits_S \frac{\mathfrak{P}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r}\,dS$$

in zwei Teile zerlegt werden, von denen der eine das Glied $\mathfrak{E}_0$ gerade aufhebt und der andere die elektrische Verschiebung

$$\mathfrak{D} = \frac{4\pi n^2}{n^2 - 1}\mathfrak{P}$$

gibt. Daß dies möglich sein muß, folgt schon aus der Anschauungsweise in einer von Lorentz' ersten Abhandlungen [1]). Mathematisch ausgeführt wurde dieser Gedanke zuerst von Oseen [2]) und, unabhängig vom ihm, etwas später von Ewald [3]). Hier wird der Weg von Oseen verfolgt, und zwar unter verallgemeinerten Voraussetzungen.

Zuerst wird eine kleine Fläche σ um den Aufpunkt (x, y, z) gelegt und $S(\sigma)$ bedeutet das Gebiet zwischen σ und der äußeren Grenzfläche, die wir Σ nennen. Diese Fläche wird bei der Ausführung von Differentiationen, den Operationen rot usw. mitgeführt, so daß (x, y, z) stets ein bestimmter Punkt im Verhältnis zu σ ist. (x, y, z) kann z. B. der Schwerpunkt sein. Also

$$\frac{\partial}{\partial x}\int\limits_{S(\sigma)} \frac{\mathfrak{P}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r}\,dS = \lim_{\Delta x \to 0}\frac{1}{\Delta x}\left\{\int\limits_{S(\sigma[x+\Delta x, y, z])} \frac{\mathfrak{P}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r}\,dS - \int\limits_{S(\sigma[x, y, z])} \frac{\mathfrak{P}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r}\,dS\right\}, \quad \text{usw.}$$

---

[1]) Vgl. hierzu: R. Lundblad, Untersuchungen über die Optik der dispergierenden Medien. Diss., Uppsala 1920, S. 13—22. Erscheint auch in Upps. Univ. Årsskrift.

[2]) C. W. Oseen, Ann. d. Phys. **48**, 15, 1915.

[3]) P. P. Ewald, ebenda **49**, 117, 1916.

Der Unterschied zwischen (19) und der folgenden Gleichung

$$\frac{4\pi n^2}{n^2-1}\mathfrak{P} = \mathfrak{E}_0 + \operatorname{rot}\operatorname{rot}\int\limits_{S(\sigma)} \frac{\mathfrak{P}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r}\,dS$$

ist sehr gering, wenn σ sehr klein ist. Aus der letzteren Gleichung ergibt sich infolge (12), (18) und (20)

$$\frac{4\pi n^2}{n^2-1}\mathfrak{P} = \mathfrak{E}_0 + \operatorname{rot}\operatorname{rot}\int\limits_{S(\sigma)} \left\{\frac{n^2}{n^2-1}\frac{\mathfrak{P}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r} - \frac{1}{n^2-1}\frac{\mathfrak{P}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r}\right\}dS$$

$$= \mathfrak{E}_0 + \frac{1}{\chi^2}\operatorname{rot}\operatorname{rot}\int\limits_{S(\sigma)} \left\{\frac{e^{i(\omega t-\chi r)}}{r}\operatorname{rot}\operatorname{rot}\frac{\mathfrak{Q}}{n^2-1} + \frac{\mathfrak{Q}}{n^2-1}\,\triangle\,\frac{e^{i(\omega t-\chi r)}}{r}\right\}dS.$$

Da

$$\operatorname{rot}\operatorname{rot} = \operatorname{grad}\operatorname{div} - \triangle,$$

gibt der Greensche Integralsatz in dem Falle, daß der Punkt (x, y, z) innerhalb S liegt,

$$\left.\begin{aligned}
\frac{4\pi n^2}{n^2-1}\mathfrak{P} &= \mathfrak{E}_0 + \frac{1}{\chi^2}\operatorname{rot}\operatorname{rot}\int\limits_{S}\frac{e^{i(\omega t-\chi r)}}{r}\operatorname{grad}\operatorname{div}\frac{\mathfrak{Q}}{n^2-1}\,dS\\
&+ \frac{1}{\chi^2}\operatorname{rot}\operatorname{rot}\int\limits_{\Sigma}\left\{\frac{e^{i(\omega t-\chi r)}}{r}\frac{d}{d\nu}\frac{\mathfrak{Q}}{n^2-1} - \frac{\mathfrak{Q}}{n^2-1}\frac{d}{d\nu}\frac{e^{i(\omega t-\chi r)}}{r}\right\}d\sigma\\
&+ \frac{1}{\chi^2}\operatorname{rot}\operatorname{rot}\lim_{\sigma\to 0}\int\limits_{\sigma}\left\{\frac{e^{i(\omega t-\chi r)}}{r}\frac{d}{d\nu}\frac{\mathfrak{Q}}{n^2-1} - \frac{\mathfrak{Q}}{n^2-1}\frac{d}{d\nu}\frac{e^{i(\omega t-\chi r)}}{r}\right\}d\sigma.
\end{aligned}\right\} \quad (21)$$

ν ist die Normale der bzw. Fläche, nach dem Innern des Integrationsgebietes gezogen. Im ersten Integrale ist der Grenzübergang $\sigma \to 0$ ausgeführt worden, d. h. σ ist um den Punkt (x, y, z) zusammengeschrumpft. Im letzten Integrale ist dieser Grenzübergang gezeichnet. Die letzte Gleichung gilt daher mit derselben Genauigkeit wie (19).

Das einzige Glied im letzten Integrale, das ein endliches Resultat liefert, ist

$$\lim_{\sigma\to 0}\left\{-\int\limits_{\sigma}\frac{\mathfrak{Q}}{n^2-1}e^{i(\omega t-\chi r)}\frac{d}{d\nu}\frac{1}{r}\,d\sigma\right\}.$$

Da

$$-\frac{d}{d\nu}\frac{1}{r}\,d\sigma$$

dem Raumwinkel gleich ist, so hat das fragliche Glied den Wert

$$\frac{4\pi}{n^2-1}\mathfrak{Q}\,e^{i\omega t} = \frac{4\pi}{n^2-1}\mathfrak{P}.$$

Das letzte Glied in (21) hat also den Wert

$$\frac{1}{\chi^2} \operatorname{rot} \operatorname{rot} \frac{4\pi \mathfrak{P}}{n^2 - 1},$$

oder wegen (18)

$$\frac{4\pi n^2}{n^2 - 1} \mathfrak{P}.$$

Dieses Glied hebt das Glied der linken Seite in (21) gerade auf. Infolge (4), (10) und (16) hat man

$$e^{i\omega t} \operatorname{grad} \operatorname{div} \frac{\mathfrak{Q}}{n^2 - 1} = \frac{1}{4\pi} \operatorname{grad} \operatorname{div} \frac{\mathfrak{D}}{n^2} = \frac{1}{4\pi} \operatorname{grad} \left[\mathfrak{D} \times \operatorname{grad} \frac{1}{n^2}\right].$$

Das Zeichen $\times$ bedeutet, den italienischen Vektorbezeichnungen gemäß [1]), das skalare Produkt. Die letzte Gleichung wird für die Umformung des ersten Integrales in (21) angewandt.

Nachdem ich Prof. Oseen einen Entwurf zu diesem Artikel gesandt habe, ist dieser so liebenswürdig gewesen, mir die folgende elegante Umformung des fraglichen Integrales mitzuteilen. M und P mögen die Punkte (x, y, z) und (ξ, η, ζ) sein. Dann gilt

$$\begin{aligned}
&\operatorname{rot} \operatorname{rot} \int_S \frac{e^{-i\chi r}}{r} \operatorname{grad} \left[\mathfrak{D} \times \operatorname{grad} \frac{1}{n^2}\right] dS \\
&= \operatorname{rot} \int_S \operatorname{rot}_M \left[\frac{e^{-i\chi r}}{r} \operatorname{grad} \left(\mathfrak{D} \times \operatorname{grad} \frac{1}{n^2}\right)\right] dS \\
&= -\operatorname{rot} \int_S \operatorname{rot}_P \left[\frac{e^{-i\chi r}}{r} \operatorname{grad} \left(\mathfrak{D} \times \operatorname{grad} \frac{1}{n^2}\right)\right] dS \\
&= \operatorname{rot} \int_\Sigma \frac{e^{-i\chi r}}{r} \, \boldsymbol{\nu} \wedge \operatorname{grad} \left[\mathfrak{D} \times \operatorname{grad} \frac{1}{n^2}\right] d\sigma.
\end{aligned}$$

Der Vorteil des so erhaltenen Flächenintegrales liegt darin, daß man aus ihm leichter ersieht, daß er die Differentialgleichung

$$\triangle u + \chi^2 u = 0$$

der Wellenausbreitung im Vakuum erfüllt.

Im zweiten Integrale in (21) setze man gemäß (7) und (10) ein

$$e^{i\omega t} \frac{\mathfrak{Q}}{n^2 - 1} = \frac{1}{4\pi} \mathfrak{E}.$$

Es ergibt sich dann aus (21) die untenstehende Gleichung (23). Um auch die Gleichung (24) zu beweisen, muß man zuerst eine für den Fall (x, y, z) außerhalb des Gebietes φ allgemein gültige Grundgleichung haben, von der man ausgehen kann. In (6) bis (21) war

[1]) C. Burali-Forti u. R. Marcolongo, Palermo Rend. **23—26**, 1907—1908.

(x, y, z) stets innerhalb φ gelegen. Man kann aber z. B. von der folgenden Verallgemeinerung der Formel (7) ausgehen

$$\mathfrak{E}_0 = \mathfrak{E}_0' + \operatorname{rot}\operatorname{rot}\int\limits_S \frac{\mathfrak{P}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r}\, dS. \tag{22}$$

S' mag ein Gebiet um (x, y, z) sein. $\mathfrak{E}_0'$ ist die von außerhalb φ und S' herkommende Strahlung. $\mathfrak{E}_0$ ist die in φ' „einfallende Welle“, d. h. die von außerhalb S' herkommende Strahlung.

Nach einer Rechnung, die der eben ausgeführten ähnlich ist, gelangt man zur Gleichung (24) unten. So ergibt sich in einer etwas erweiterten Form

der Oseensche Auslöschungssatz[1]**):**

Wenn der Punkt (x, y, z) im Gebiete S liegt, so gilt

$$\left.\begin{aligned} 0 = \mathfrak{E}_0 &+ \frac{1}{4\pi\chi^2}\operatorname{rot}\int\limits_{\Sigma}\frac{e^{-i\chi r}}{r}\,\boldsymbol{\nu}\wedge\operatorname{grad}\left[\mathfrak{D}\times\operatorname{grad}\frac{1}{n^2}\right]d\sigma \\ &+ \frac{1}{4\pi\chi^2}\operatorname{rot}\operatorname{rot}\int\limits_{\Sigma}\left\{\frac{e^{-i\chi r}}{r}\frac{d\mathfrak{E}}{d\nu} - \mathfrak{E}\frac{d}{d\nu}\frac{e^{-i\chi r}}{r}\right\}d\sigma, \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

und wenn (x, y, z) außerhalb S liegt, so hat man

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{E}_0 = \mathfrak{E}_0' &+ \frac{1}{4\pi\chi^2}\operatorname{rot}\int\limits_{\Sigma}\frac{e^{-i\chi r}}{r}\,\boldsymbol{\nu}\wedge\operatorname{grad}\left[\mathfrak{D}\times\operatorname{grad}\frac{1}{n^2}\right]d\sigma \\ &+ \frac{1}{4\pi\chi^2}\operatorname{rot}\operatorname{rot}\int\limits_{\Sigma}\left\{\frac{e^{-i\chi r}}{r}\frac{d\mathfrak{E}}{d\nu} - \mathfrak{E}\frac{d}{d\nu}\frac{e^{-i\chi r}}{r}\right\}d\sigma. \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

Die von allen[2]) Resonatoren des Gebietes S herkommende Strahlung

$$-4\pi\mathfrak{P} + \operatorname{rot}\operatorname{rot}\int\limits_S \frac{\mathfrak{P}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r}\, dS$$

[1]) C. W. Oseen, l. c., S. 18.

[2]) Nach § 5 ist die aus den Molekülen in S, das in (x, y, z) befindliche ist jedoch nicht mitberechnet, herkommende Strahlung [vgl. (28)]

$$\int\limits_{S(\sigma)} \operatorname{rot}_M \operatorname{rot}_M \frac{\mathfrak{P}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r}\, dS = \operatorname{rot}\operatorname{rot}\int\limits_S \frac{\mathfrak{P}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r}\, dS - \frac{8\pi}{3}\mathfrak{P} + \Phi\,.\,\mathfrak{P}.$$

Die von dem in (x, y, z) befindlichen Molekül herkommende Strahlung ist im Mittel

$$-\frac{4\pi}{3}\mathfrak{P} - \Phi\,.\,\mathfrak{P}.$$

teilt sich, wenn (x, y, z) in S liegt, in einen Teil, der die elektrische Feldstärke $\mathfrak{E}$ in (x, y, z) gibt, und einen zweiten, der [wegen (23)] die „einfallende Welle" $\mathfrak{E}_0$ gerade aufhebt.

Da (23) und (24) aus Gleichungen hergeleitet sind, die den Maxwellschen gleichbedeutend sind, müssen sie in speziellen Fällen die Maxwellschen Grenzbedingungen sowie die Fresnelschen Reflexionsformeln geben.

5. Es ist eine Aufgabe der Optik, die Gleichung (6) atomistisch zu begründen. Für Gase und Flüssigkeiten mit sehr einfachen Molekülen ist dies schon mehrere Male ausgeführt worden. Hier wird nur die letzte und, meiner Meinung nach, beste Begründung mit einigen Worten besprochen werden. Es ist die von R. Lundblad. Er führt den Begriff „Wirkungsfläche" einer Molekel ein [1]). Das ist diejenige die Molekel umschließende Oberfläche, wo die abstoßenden Kräfte groß genug werden, um das Weiterdringen anprallender Fremdmolekeln zu verhindern. Die Wirkungsfläche wird genauer festgesetzt, als die Enveloppe der Bahnen der Resonatoren aller Fremdmolekeln, welche während einer ziemlich langen Zeit mit der fraglichen Molekel zusammenstoßen. Lundblad gelangt unter speziellen Umständen zu der Integralgleichung [2])

$$\mathfrak{P}(M) = G\left\{\mathfrak{E}_0 + \operatorname{rot}_M \operatorname{rot}_M \int\limits_{S(\sigma)} \frac{\mathfrak{P}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r}\, d S\right\}, \tag{25}$$

oder genauer geschrieben

$$\mathfrak{P}(M) = G\left\{\mathfrak{E}_0 + \left[\operatorname{rot}_L \operatorname{rot}_L \int\limits_{S(\sigma)} \frac{\mathfrak{P}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r}\, d S\right]_{L=M}\right\}. \tag{26}$$

$S(\sigma)$ ist der Teil des fraglichen Körpers (bzw. des fraglichen Gebietes), der außerhalb der Wirkungsfläche σ liegt. r ist der Abstand zwischen dem Integrationselemente dS und M [in (25)] oder L [in (26)].

Wie man aus der genaueren Schreibweise (26) ersieht, soll die Berechnung des $\operatorname{rot}_M \operatorname{rot}_M$ so ausgeführt werden, als ob M ein beliebiger Punkt innerhalb σ wäre, und σ unbeweglich sei. Dieser beliebige Punkt ist in (26) mit L bezeichnet. Dann soll derjenige Wert des Ergebnisses in die Gleichung eingesetzt werden, den man

---

1) R. Lundblad, l. c., S. 26 und 84.

2) R. Lundblad, l. c., S. 27.

erhält, wenn L mit dem Punkte (x, y, z), auch M genannt, zusammenfällt. Meiner Meinung nach vereinfachen sich jedoch die Rechnungen erheblich, wenn man σ und M als fest miteinander verbunden betrachtet (vgl. § 4). Das Integral

$$\int\limits_{S(\sigma)} \frac{\mathfrak{P}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r}\,dS$$

ist nach Lundblads Rechnungsweise eine Funktion von M und die Richtung und Lage von σ, nach der in dieser Abhandlung aber nur von M und die Richtung von σ. In Lundblads Rechnungsweise gilt

$$\operatorname{rot}_M \operatorname{rot}_M \int\limits_{S(\sigma)} \frac{\mathfrak{P}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r}\,dS = \int\limits_{S(\sigma)} \operatorname{rot}_M \operatorname{rot}_M \frac{\mathfrak{P}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r}\,dS. \tag{27}$$

In der Symbolik dieser Abhandlung rechnet man aber wie folgt (vgl. § 4):

$$\frac{\partial}{\partial x}\int\limits_{S(\sigma)} \frac{\mathfrak{P}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r}\,dS = \int\limits_{S(\sigma)} \frac{\partial}{\partial x}\frac{\mathfrak{P}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r}\,dS - \int\limits_{\sigma} \frac{\mathfrak{P}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r}\cos(\nu x)\,d\sigma,$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}\int\limits_{S(\sigma)} \frac{\mathfrak{P}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r}\,dS = \int\limits_{S(\sigma)} \frac{\partial^2}{\partial x^2}\frac{\mathfrak{P}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r}\,dS - \int\limits_{\sigma} \cos(\nu x)\frac{\partial}{\partial x}\frac{\mathfrak{P}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r}\,d\sigma$$
$$-\int\limits_{\sigma} \frac{1}{r}\cos(\nu x)\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial \xi}\,d\sigma.$$

ξ, η, ζ sind die Koordinaten von $d\sigma$ und ν die Normale dieses Flächenelementes nach außen (also nach dem Innern des Integrationsgebietes) gezogen. Das letzte Glied ist klein und kann abgeworfen werden. In dieser Weise erhält man annähernd

$$\operatorname{rot}\operatorname{rot}\int\limits_{S(\sigma)} \frac{\mathfrak{P}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r}\,dS = \int\limits_{S(\sigma)} \operatorname{rot}_M \operatorname{rot}_M \frac{\mathfrak{P}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r}\,dS$$
$$-\int\limits_{\sigma} \nu\operatorname{div}_M \frac{\mathfrak{P}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r}\,d\sigma + \int\limits_{\sigma} (\nu\nabla)_M \frac{\mathfrak{P}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r}\,d\sigma,$$

oder in derselben Annäherung

$$\operatorname{rot}\operatorname{rot}\int\limits_{S(\sigma)}\frac{\mathfrak{P}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r}\,dS=\int\limits_{S(\sigma)}\operatorname{rot}_M\operatorname{rot}_M\frac{\mathfrak{P}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r}\,dS+\frac{8\pi}{3}\mathfrak{P}-\boldsymbol{\Phi}.\mathfrak{P}. \quad (28)$$

Das letzte Glied ist in der Symbolik von Gibbs[1]) geschrieben. $\boldsymbol{\Phi}$ ist die folgende „Dyade":

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\Phi} = a_{xx}\,\boldsymbol{i}\boldsymbol{i} &+ a_{xy}\,\boldsymbol{i}\boldsymbol{j} + a_{xz}\,\boldsymbol{i}\boldsymbol{k}\\ &+ a_{yx}\,\boldsymbol{j}\boldsymbol{i} + a_{yy}\,\boldsymbol{j}\boldsymbol{j} + a_{yz}\,\boldsymbol{j}\boldsymbol{k}\\ &+ a_{zx}\,\boldsymbol{k}\boldsymbol{i} + a_{zy}\,\boldsymbol{k}\boldsymbol{j} + a_{zz}\,\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}.\end{aligned}$$

Es ist für diese Rechnung vorausgesetzt worden, daß jedes Molekül nur einen Resonator enthält. Wenn außerdem σ eine Kugel ist, in deren Mittelpunkt der Resonator sich befindet, oder wenn jede Richtung von σ gleich wahrscheinlich ist, erhält man:

$$a_{xx} = a_{xy} = \cdots = a_{zz} = 0.$$

Damit ist die Identität von (25) und (6) gezeigt worden. Die verschiedene Bedeutung der Symbole tritt deutlich in die Erscheinung, wenn (27) (wo σ während der Ausführung des rot rot als unbeweglich zu betrachten ist) mit (28) verglichen wird. Wenn man die Operation div auf der linken Seite von (28) ausführt, wird das Resultat Null, der bekannten Vektorformel gemäß; das ist aber nicht immer der Fall bei (27).

Wenn die Molekeln irgendwie gerichtet sind (z. B. unter dem Einfluß von elektrischen Kräften), sind a_{xx} usw. von Null verschieden. Doch gilt

$$a_{xx} + a_{yy} + a_{zz} = 0.$$

Der Fall

$$\begin{cases} a_{xy}, & a_{yz}, & \ldots = 0\\ a_{xx}, & a_{yy}, & a_{zz} \neq 0\end{cases}$$

ist der Fall der Doppelbrechung, und da die aus (25), (27) und (28) sich ergebende Integralgleichung mit (19) identisch sein soll, sind die Hauptbrechungsindizes

$$n_x = \sqrt{\frac{1+\frac{8\pi}{3}G - a_{xx}G}{1-\frac{4\pi}{3}G - a_{xx}G}}, \text{ usw.}$$

[1]) J. W. Gibbs u. E. B. Wilson, Vector analysis, S. 265, Scribner's sons, New York 1901.

Dieses Ergebnis hat Lundblad auf andere Weise gefunden[1]) und für die Berechnung des elektrooptischen Kerr-Effektes verwertet.

6. Da (6) mit den Maxwellschen Gleichungen für Dielektrika gleichbedeutend ist, muß sie auch für Glas und andere Körper mit dicht gelagerten und sehr zusammengesetzten Molekeln gelten. Die Aufgabe (6) auch atomistisch zu begründen, ist, soweit ich weiß, für solche Körper noch nicht erledigt. Ihre Lösung würde u. a. die akzidentelle Doppelbrechung ergeben.

Göttingen, Juni 1920.

---

[1]) R. Lundblad, l. c., S. 149—157.

Über ein dynamisches Würfelatommodell.

Von **E. Madelung** und **A. Landé**.

Mit einer Abbildung.

(Eingegangen am 18. Juni 1920.)

Die dynamische Behandlung des Würfelatommodells, welches von acht Elektronen mit den Koordinaten[1])

I. x, y, z, II. $x, -y, -z$, III. $-x, y, -z$, IV. $-x, -y, z$,
V. $-x, -y, -z$, VI. $-x, y, z$, VII. $x, -y, z$, VIII. $x, y, -z$

gebildet wird, beruht darauf, daß durch diese Symmetriebedingungen das Achtkörperproblem auf ein Einkörperproblem zurückgeführt wird von dem man, wenigstens im Grenzfall kleiner bzw. großer Kernladungen $Z\varepsilon$, explizite Lösungen angeben kann[2]), bei kleinem Z in Gestalt kleiner Kreisbahnen um die Würfelecken (II, § 2), welche sich bei großem Z zu sphärischen Dreiecken mit asymptotisch scharfen Ecken verzerren (III, § 1). Der Nachteil dieses Modells besteht darin, daß es wesentlich höhere potentielle Energie besitzt als der ebene 8-Ring, und daß bei Einwirkung äußerer Kräfte die erzeugten Bahnstörungen des Modells von sehr viel höherer Größenordnung sind als die erzeugenden Störungskräfte: Die geringfügigste Störung eines Elektrons läßt dasselbe nicht mehr mit seinem Spiegelelektron zu dem die Symmetrie erhaltenden Stoß zusammentreffen, sprengt vielmehr das ganze Bahnensystem auseinander.

Diese beiden Nachteile werden vermieden bei einem im folgenden zu behandelnden Würfelatommodell, welches durch Ineinandergreifen von zwei Tetraedermodellen entsteht, die der eine von uns früher behandelt hat (III, § 3). Die Elektronen V bis VIII sollen hier nicht mehr die am Symmetriezentrum invertierten Lagen von I bis IV einnehmen, also im Bogenabstand π hinter bzw. vor letzteren herlaufen, sondern in einem von π abweichenden Bogenabstand α, für den wir später den ungefähren Wert $\alpha = 75^0$ feststellen werden. Freilich geht dadurch der Vorteil der bisher behandelten Polyederbahnen, daß sich das n-Körperproblem auf ein Einkörperproblem reduziert, verloren, weil die acht Elektronen dann nicht mehr in jedem Moment gleichberechtigt sind, sondern sich in zwei Gruppen von je vier untereinander gleichberechtigten Elektronen einteilen. Man hat viel-

[1]) A. Landé, Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 1919, S. 101.

[2]) Derselbe, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, I. Mitteil. S. 2, II. Mitteil. S. 644, III. Mitteil. S. 653, 1919, IV. Mitteil. ZS. f. Phys. **2**, 83, 1920, im folgenden zitiert als I, II, III, IV.



mehr ein wesentlich komplizierteres Zweikörperproblem zu lösen, vereinfacht nur durch die Bedingung der Periodizität der Lösung und der Gleichberechtigung der beiden Bahnengesamtheiten jener zwei Gruppen von je vier Elektronen.

Einfache Verhältnisse erhält man dagegen bei großer Kernladungszahl Z, wobei $Z = 8$ bereits als „groß" anzusehen ist, weil dabei der zeitlich veränderliche Teil des Coulombschen Potentials der Ladungen klein ist gegen den zeitlichen Mittelwert dieses Potentials (s. u.). In diesem Fall hat man für die vier Elektronen I bis IV die durch Zentralabstand ϱ, Azimut φ und Höhe ζ beschriebenen und bereits früher behandelten Bahnen bei großem Z [vgl. III, (10)]

$$\left.\begin{array}{l}
\text{I.}\left\{\begin{array}{l}
x = +\varrho\left[\sqrt{\frac{2}{3}}\cos\varphi + \frac{1}{\sqrt{3}}\zeta\right]\\
y = +\varrho\left[\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\varphi - \frac{1}{\sqrt{6}}\cos\varphi + \frac{1}{\sqrt{3}}\zeta\right]\\
z = +\varrho\left[-\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\varphi - \frac{1}{\sqrt{6}}\cos\varphi + \frac{1}{\sqrt{3}}\zeta\right]
\end{array}\right.\\
\text{II.}\left\{\begin{array}{l} x = +\\ y = -\\ z = -\end{array}\right.\quad
\text{III.}\left\{\begin{array}{l} x = -\\ y = +\\ z = -\end{array}\right.\quad
\text{IV.}\left\{\begin{array}{l} x = -\\ y = -\\ z = +\end{array}\right.
\end{array}\right\} \qquad (1)$$

Dabei ist ϱ bei großem Z zeitlich annähernd konstant, ζ annähernd gleich Null und φ annähernd gleich ωt. Die vier Elektronen beschreiben also nach (1) bei großem Z vier Kreisbahnen mit der Frequenz ω um das Zentrum, deren Ebenen senkrecht auf den vier Hauptdiagonalen des im xyz-System orientierten Würfels stehen[1]). Die im Winkelabstand α hinter I bis IV herlaufenden Elektronen haben dann die Koordinaten ($\varphi + \alpha = \varphi'$)

$$\left.\begin{array}{l}
\text{V.}\left\{\begin{array}{l}
x = +\varrho'\left[\sqrt{\frac{2}{3}}\cos\varphi' + \frac{1}{\sqrt{3}}\zeta'\right]\\
y = +\varrho'\left[\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\varphi' - \frac{1}{\sqrt{6}}\cos\varphi' + \frac{1}{\sqrt{3}}\zeta'\right]\\
z = +\varrho'\left[-\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\varphi' - \frac{1}{\sqrt{6}}\cos\varphi' + \frac{1}{\sqrt{3}}\zeta'\right]
\end{array}\right.\\
\text{VI.}\left\{\begin{array}{l} x = +\\ y = -\\ z = -\end{array}\right.\quad
\text{VII.}\left\{\begin{array}{l} x = -\\ y = +\\ z = -\end{array}\right.\quad
\text{VIII.}\left\{\begin{array}{l} x = -\\ y = -\\ z = +\end{array}\right.
\end{array}\right\} \qquad (2)$$

---

[1]) Vgl. Fig. 1 in IV, ZS. f. Phys. 2, 83, 1920.

wobei bei großem Z asymptotisch

$$\varrho = \varrho' = \text{const}, \quad \zeta = \zeta' = 0, \quad \varphi - \varphi' = \alpha = \text{const}, \quad \varphi = \omega t \tag{3}$$

wird.

Um wenigstens für große Z den Radius ϱ und die Energie W

$$\varrho = a_0 \cdot \frac{n^2}{Z - s_8}, \quad W = -\frac{Nh}{n^2}(Z - s_8)^2 \tag{4}$$

des Modells (1) (2) zu finden, muß man die Abschirmungszahl s_8 der acht Elektronen auf ihren Kreisbahnen berechnen, das ist das mit $\frac{1}{2} \cdot \frac{\varrho}{\varepsilon^2}$ multiplizierte Coulombsche Potential eines Elektrons gegen die sieben anderen, welches auch im Grenzfall (3) nicht konstant ist, sondern bei variierendem Azimut φ mit geringer Amplitude und der Periode $\varphi = \pm 60^0$ um einen Mittelwert $\bar{s}_8$ oszilliert.

1. Berechnungsmethode von $\bar{s}_8$ (Landé). Nennt man xyz die Koordinaten von I und $x'y'z'$ die von V im Grenzfall (3), so erhält man aus der Wirkung von I gegen II, III, ... VIII die Abschirmungszahl:

$$\begin{aligned} s_8 = \frac{\varrho}{2} \Bigg\{ & \frac{1}{\sqrt{4y^2 + 4z^2}} + \frac{1}{\sqrt{4x^2 + 4z^2}} + \frac{1}{\sqrt{4x^2 + 4y^2}} \\ & + \frac{1}{\sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2}} + \frac{1}{\sqrt{(x-x')^2 + (y+y')^2 + (z+z')^2}} \\ & + \frac{1}{\sqrt{(x+x')^2 + (y-y')^2 + (z+z')^2}} + \frac{1}{\sqrt{(x+x')^2 + (y+y')^2 + (z-z')^2}} \Bigg\} \end{aligned}$$

Einsetzung von (1_{I}) und (2_{V}) gibt bei Einführung der Abkürzungen

$$s_{\pm} = \sin\varphi \pm \sin\varphi', \quad c_{\pm} = \cos\varphi \pm \cos\varphi', \quad \varphi' = \varphi + \alpha$$

folgenden Ausdruck für s_8

$$\left.\begin{aligned} s_8(\varphi) = & \frac{\sqrt{3}}{4\sqrt{2 - \cos 2\varphi}} + \frac{\sqrt{6}}{4\sqrt{4 + \cos 2\varphi - \sqrt{3}\sin 2\varphi}} \\ & + \frac{\sqrt{6}}{4\sqrt{4 + \cos 2\varphi + \sqrt{3}\sin 2\varphi}} + \frac{1}{2\sqrt{s_-^2 + c_-^2}} + \frac{\sqrt{6}}{2\sqrt{4c_-^2 + 2c_+^2 + 6s_+^2}} \\ & + \frac{\sqrt{6}}{2\sqrt{5c_+^2 + c_-^2 + 3s_+^2 + 3s_-^2 + 2\sqrt{3}(c_+s_+ - c_-s_-)}} \\ & + \frac{\sqrt{6}}{2\sqrt{5c_+^2 + c_-^2 + 3s_+^2 + 3s_-^2 - 2\sqrt{3}(c_+s_+ - c_-s_-)}} \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Die drei ersten Glieder, welche die Abschirmungszahl der vier Elektronen I bis IV wiedergeben, treten auch in III, § 3 auf als $s_4(\varphi)$ mit den nach je 60° sich wiederholenden Werten

$$s_4(0^0) = 0{,}980, \quad s_4(30^0) = 0{,}956, \quad \bar{s}_4 = 0{,}968. \tag{5'}$$

Der Wert der vier letzten Glieder (5) hängt ab von dem Winkel $\alpha = \varphi' - \varphi$. In Wirklichkeit wird sich nun ein solcher Winkel α ausbilden, bei dem $\bar{s}_8$ ein Minimum wird. Man hat also α zu bestimmen aus der Gleichung $\partial \bar{s}_8 / \partial \alpha = 0$, was nur durch umständliche numerische Rechnungen zu erreichen ist. Wir vereinfachen uns aber die Aufgabe, indem wir statt des wirklichen Mittelwertes von s_8 über alle Winkel φ einfach das arithmetische Mittel von s_8 für $\varphi = 0^0$ und $\varphi = 30^0$ als $\bar{s}_8$ ansprechen. Das ist erlaubt, weil die Schwankung von s_8 mit φ nur gering ist, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt:

$$\begin{aligned}
\alpha &= 60^0: & s_8(0^0) &= 2{,}516 & s_8(30^0) &= 2{,}533 & \bar{s}_8 &= 2{,}524 \\
\alpha &= 90^0: & s_8(0^0) &= 2{,}512 & s_8(30^0) &= 2{,}488 & \bar{s}_8 &= 2{,}500 \\
\alpha &= 120^0: & s_8(0^0) &= 2{,}789 & s_8(30^0) &= 2{,}534 & \bar{s}_8 &= 2{,}661
\end{aligned}$$

Allgemein wird aus (5) (5'):

$$\left.\begin{aligned}
s_8(\varphi = 0^0) = 0{,}980 + \frac{1}{2}\Bigg[&\frac{1}{\sqrt{2 - 2\cos\alpha}} + \frac{1}{\sqrt{2 - \frac{2}{3}\cos\alpha}} \\
&+ \frac{1}{\sqrt{2 + \frac{4}{3}\cos\alpha + \frac{2}{\sqrt{3}}\sin\alpha}} + \frac{1}{\sqrt{2 + \frac{4}{3}\cos\alpha - \frac{2}{\sqrt{3}}\sin\alpha}}\Bigg] \\
s_8(\varphi = 30^0) = 0{,}956 + \frac{1}{2}\Bigg[&\frac{1}{\sqrt{2 - 2\cos\alpha}} + \frac{1}{\sqrt{2 + \frac{2}{\sqrt{3}}\sin\alpha}} \\
&+ \frac{1}{\sqrt{2 + 2\cos\alpha}} + \frac{1}{\sqrt{2 - \frac{2}{\sqrt{3}}\sin\alpha}}\Bigg]
\end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Aus der Minimalbedingung $\partial \bar{s}_8 / \partial \alpha = 0$ für das arithmetische Mittel dieser beiden Funktionen ergibt sich α in der Nähe von

$$\alpha = 75^0 \text{ mit } \bar{s}_8(0^0) = 2{,}476, \quad s_8(30^0) = 2{,}496, \tag{7}$$

$$\text{Mittelwert } \bar{s}_8 = 2{,}486. \tag{8}$$

Das Ergebnis $\alpha = 75^0$ bringt es mit sich, daß $\bar{s}_8$ nicht nur das arithmetische Mittel für $\varphi = 0^0$ und $\varphi = 30^0$, sondern für die vier Azimute $\varphi = 0^0, 15^0, 30^0, 45^0$ ist, wie aus der Periodizität von s_8 mit $\varphi = \pm 60^0$ folgt.

*

2. **Berechnungsmethode von $\bar{s}_8$ (Madelung).** Eine zweite Berechnungsmethode ergibt sich durch folgende Überlegungen: Betrachtet man nur zwei Bahnen des Tetraederverbandes, so stellen diese zwei größte Kugelkreise dar, die sich unter einem Winkel σ ($\cos\sigma = \frac{1}{3}$) schneiden. Befindet sich das Elektron I des ersten Kreises in einem Schnittpunkt S_1 (vgl. Figur), so befindet sich das des anderen Kreises II im diametralen Schnittpunkt S_2. Wandert I bis E_1 um den Winkel φ_{12}, so wandert II um den gleichen Winkel bis E_2. Ihr Abstand d_{12} ist also aus dem sphärischen Dreieck $S_1 E_1 E_2$ zu berechnen, in dem die Seiten $S_1 E_1 = \varphi_{12}$, $S_1 E_2 = \pi - \varphi_{12}$ und σ bekannt sind. Folgt ein weiteres Elektron VI um den Winkel α dem II nach, so befindet es sich in E_2' und der Abstand $d_{16} = E_1 E_2'$ ist ebenso berechenbar.

In unserem Modell haben wir nun die drei Elektronen II—IV, die die Bewegungsform $E_1 E_2$ (d. h. $\alpha = 0$), ferner die drei Elektronen VI—VIII, die die Bewegungsform $E_1 E_2'$ ($\alpha \neq 0$) relativ zu I besitzen, und schließlich noch das Elektron V mit der konstanten Entfernung α von I.

Es ist zu beachten, daß die φ_{ik} nicht gleich dem früher gebrauchten Winkel φ sind; vielmehr gilt: $\varphi = \varphi_{12} + 90^0 = \varphi_{14} + 150^0 = \varphi_{13} + 210^0 = \varphi_{23} + 150^0 = \varphi_{24} + 210^0 = \varphi_{34} + 90^0$.

Die Rechnung verläuft nach folgenden Formeln:

$$\sin\frac{\sigma}{2} = \frac{1}{\sqrt{3}} \qquad \operatorname{ctg}\frac{\sigma}{2} = \sqrt{2}$$

$$d_{12} = 2\varrho \,.\, \sin\frac{\delta_{12}}{2}; \quad \sin\frac{\delta_{12}}{2} = \sin\frac{\sigma}{2} \cdot \frac{\sin\left(\frac{\varphi_{12} + \pi - (\varphi_{12} - \alpha)}{2}\right)}{\cos\frac{\varrho - \tau}{2}}$$

$$= \frac{\sin\frac{\sigma}{2}\cdot\cos\frac{\alpha}{2}}{\cos\frac{\varrho-\tau}{2}} = \frac{1}{\sqrt{3}}\cdot\frac{\cos\frac{\alpha}{2}}{\cos\frac{\varrho-\tau}{2}}$$

$$\operatorname{tg}\frac{\varrho-\tau}{2} = \operatorname{ctg}\frac{\sigma}{2}\cdot\frac{\sin\left(\frac{\pi - (\varphi_{12}-\alpha) - \varphi_{12}}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\pi - (\varphi_{12}-\alpha) + \varphi_{12}}{2}\right)}$$

$$= \frac{\operatorname{ctg}\frac{\sigma}{2}\cdot\cos\left(\varphi_{12} - \frac{\alpha}{2}\right)}{\cos\frac{\alpha}{2}} = \frac{\sqrt{2}\,.\cos\left(\varphi_{12} - \frac{\alpha}{2}\right)}{\cos\frac{\alpha}{2}}$$

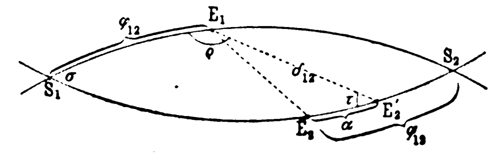
Die Rechnung (mit Rechenschiebergenauigkeit) ergab, daß das Minimum von $\bar{s}_8$ zwischen $\alpha = 80^0$ mit $\bar{s}_8 = 2{,}490$ und $\alpha = 70^0$ mit $\bar{s}_8 = 2{,}488$ liegt, der Minimalwert von $\bar{s}_8$ also noch etwas kleiner als letztere beiden Werte sein muß, übereinstimmend mit dem Resultat der 1. Berechnungsmethode.

Die Schwankung der potentiellen Energie eines Elektrons beträgt dabei nur bis zu $\pm$ 1,07 Proz. des Mittelwertes, wie man aus folgender Tabelle ersieht (für $\alpha = 80^0$):

φ	0^0	10^0	20^0	30^0	40^0	50^0	60^0
$\frac{1}{2}\sum\frac{\varrho}{d_{1i}}$	2,484	2,463	2,466	2,503	2,515	2,510	2,484

mit dem Maximalwert 2,516 für $\varphi =$ etwa 42^0 und dem Minimalwert 2,462 für $\varphi =$ etwa 12^0.

Die mittlere Abschirmungszahl $\bar{s}_8$ ist in beiden Rechnungsmethoden so berechnet, als ob die acht Elektronen wirklich auf den ungestörten Kreisbahnen in genau konstantem Abstand hintereinander liefen. Das



würde aber nur bei konstantem $Z - s_8$ der Fall sein. Da aber nach (7) und nach der letzten Tabelle $s_8(\varphi)$ nur wenig mit φ veränderlich ist, und das um so mehr von der wirksamen Zentralladungszahl $Z - s_8$ bei nicht zu kleinem Z gilt, bleibt $\bar{s}_8$ mit sehr geringem Fehler als „wirksame" Abschirmungszahl zur Einsetzung in (4) brauchbar. Das Würfelatom besitzt also erheblich geringere Gesamtenergie W als ein ebener 8-Ring mit $s_8 = 2{,}805$, d. h. die räumliche Anordnung erweist sich als erheblich stabiler als die ebene. Das absolute Minimum von s_8 erhielte man, wenn man die acht Elektronen in den Würfelecken ruhend festhält, nämlich $\bar{s}_8 = 2{,}4686$. Durch unser dynamisches Modell ist dieses Ideal mit $\bar{s}_8 = 2{,}486$ nahezu erfüllt.

Die Betrachtungen über relativistische Ellipsenbahnen in der IV. Mitteilung [1]) sind ohne weiteres auf das vorliegende Modell übertragbar.

Kiel, Institut für theoretische Physik, im Juni 1920.

Frankfurt a. M., Institut für theoretische Physik, im Juni 1920.

---

[1]) **A. Landé**, Dynamik der räumlichen Atomstruktur IV. ZS. f. Phys. **2**, 83—86, 1920.

Dielektrizitätskonstanten und Formzahlen von Mischkörpern aus Salzkörnern und Luft.

Von **Eduard Stoecker.**

Mit vier Abbildungen. (Auszug aus der Rostocker Dissertation.)

(Eingegangen am 24. Juni 1920.)

1. Einleitung.

Die vorliegende Arbeit hat den Zweck, die Berechnung der Dielektrizitätskonstante kompakter Salze aus Messungen an Salzpulvern zu ermöglichen, und bildet zugleich eine Fortsetzung der Untersuchungen von Otto Wiener und seinen Schülern über die Wienersche Formzahl[1]).

Ein Salzkörper ist ein Mischkörper, aus Salz und Luft bestehend, und für die Dielektrizitätskonstante ε_m eines solchen gilt nach O. Wiener die Beziehung

$$\frac{\varepsilon_m - 1}{\varepsilon_m + u} = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + u}\,\delta_1 + \frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + u}\,\delta_2, \qquad (1)$$

worin ε_1 und ε_2 die Dielektrizitätskonstanten der Bestandteile, δ_1 und δ_2 die Volumverhältnisse derselben zum Gesamtkörper, u eine Zahl im allgemeinen > 2, die für den Fall, daß der eine Bestandteil Luft ($\varepsilon_2 = 1$) ist, nur von den geometrischen Verhältnissen abhängig, von der Dielektrizitätskonstante des eingebetteten Mediums unabhängig ist.

Für kugelförmige Teilchen und hinreichend großen Abstand wird $u = 2$ und die Beziehung (1) geht in die bekannte Lorenz-Lorentz-Formel über; u wird um so größer, je mehr die Teilchen von der Kugelform abweichen und je enger sie gelagert sind.

Die Bestimmung von u für einen Körper ist für eine ganze Klasse gültig, nämlich für alle Körper, deren Teilchen annähernd gleiche Form und Lagerung haben wie der Versuchskörper. So wird man die an dem Pulver eines regulär kristallisierenden Salzes gewonnenen Werte von u für Pulver aller regulär kristallisierenden Salze anwenden dürfen, die in derselben Weise hergestellt sind.

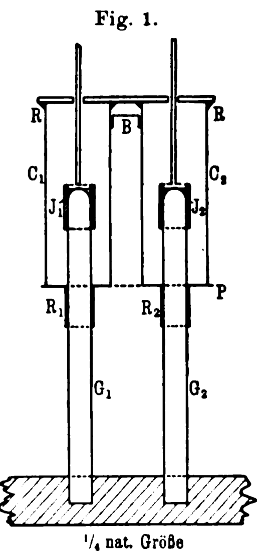
Als Versuchskörper empfahl sich das isotrope und wenig hygroskopische Chlorkalium. Es wurde in verschiedenen Körnungen und Raumerfüllungen verwendet.

[1]) O. Wiener, Leipz. Ber. **62**, 256, 1910; I. Friedel, Ann. d. Phys. (4) **18**, 1031, 1905; E. Ficker, Diss. Leipzig 1909; L. Schiller, Diss. Leipzig 1911; Ann. d. Phys. (4) **35**, 931, 1911; W. John, Diss. Leipzig 1916; Ann. d. Phys. (4) **55**, 299, 1918; F. Banneitz, Diss. Leipzig 1919; Ann. d. Phys. (4) **59**, 239, 1919.

2. Ausführung der Messungen.

Die Messung der Dielektrizitätskonstante geschah mittels der von Falckenberg[1]) und dann von Baumann[2]) angewandten Apparatur, also mit elektromagnetischen Schwingungen von etwa 5 m Wellenlänge, die ein Rukopsender strahlte. Nur wurde nach einigen Vorversuchen der von Baumann benutzte und l.c. beschriebene Kondensator durch einen zweistiefligen Zylinderkondensator ersetzt, dessen Durchschnitt Fig. 1 und dessen Ansicht und Anbringung am Resonanzkreis Fig. 2 zeigt.

Fig. 1.



¼ nat. Größe

C_1 C_2 Äußere Messingzylinder,
P Grundplatte aus Messing,
R_1 R_2 Rohrstutzen,
G_1 G_2 Glasröhren,
J_1 J_2 Innere Messingzylinder,
B Messingbügel,
R Siegellackrand,
S Schräubchen.

Mit dieser Anordnung wurden zwei Gruppen von Versuchsreihen durchgeführt: erstens an Chlorkalium puriss. von Kahlbaum in kantigen gröberen Kristallen, wie es bezógen war, zweitens an im Mörser sorgfältig zerriebenem Salz.

In beiden Fällen mußten zunächst die Korngrößen sortiert werden. Bei den groben Körnern erster Gruppe gelang dies in befriedigender Weise durch Anwendung von Wind, der durch ein elektrisches Windrad erregt wurde. Das Salz fiel aus einem Spalt durch den Luftstrom hindurch und wurde darunter in einer Reihe abgeteilter Fächer nach Körnungen sortiert aufgefangen.

Diese Methode versagte bei dem fein zermahlenen Salz. Hier führte dagegen stundenlanges Sieben durch rotierende Zylindersiebe, die mit Mull oder Hemdenstoff bespannt waren, zum Ziel.

Die getrennten Salze wurden zum Schluß ungefähr zwei Stunden bei 150° getrocknet und dann im Exsikkator aufbewahrt.

Von der ersten Gruppe lagen sechs Körnungen vor. Tabelle 1 zeigt die Abmessungen der in ihnen enthaltenen Körner, wie sie an einer hinreichend großen Anzahl von Exemplaren unter dem Mikroskop abgemessen wurden, und zwar die Extremwerte und die Durchschnittswerte.

---

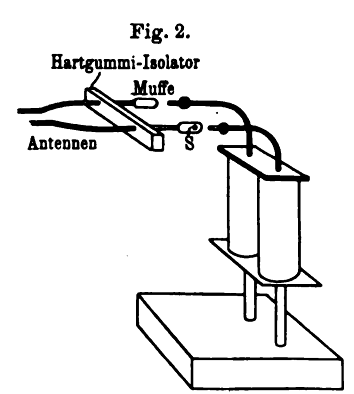
[1]) G. Falckenberg, Abh. d. naturforsch. Ges. Rost. **6**, 57, 1914.
[2]) E. Baumann, Diss. Rost. 1914.

Tabelle 1.

Körnung	Länge in Millimetern			Breite in Millimetern		
	Max.	Min.	Durchschnitt	Max.	Min.	Durchschnitt
I	5,01	0,82	2,14	1,82	0,46	1,14
II	3,37	0,50	1,82	2,64	0,36	0,96
III	3,46	0,68	1,32	1,14	0,23	0,55
IV	2,82	0,27	1,14	0,77	0,14	0,41
V	2,00	0,55	0,96	0,55	0,18	0,32
VI	1,09	0,28	0,59	0,46	0,05	0,23

Die Extremwerte entfernen sich zwar erheblich von den Durchschnittswerten; sie traten aber relativ selten auf, so daß im ganzen die Körnungen einen befriedigend gleichartigen Eindruck machten. Die Körner hatten die Form scharfkantiger, oft splitteriger, rechtwinkliger Prismen, weshalb denn auch in der Tabelle Länge und Breite getrennt aufgeführt sind.

Fig. 2.



Aus dem zermahlenen Salz der Gruppe 2 gewann ich vier verschiedene Körnungen. Allen in ihnen enthaltenen Exemplaren ist gemeinsam, daß sie keine ausgezeichnete Längsrichtung mehr haben, sondern sich mehr der Kugelform annähern. Tabelle 2 zeigt ihre Abmessungen.

Über die Form ist im einzelnen zu sagen, daß Körnung I und II unter dem Mikroskop den Anblick von Spielwürfeln mit stark abgerundeten Ecken und Kanten boten; III war etwas splitteriger, IV zeigte meist zackige Konturen.

Tabelle 2.

Körnung	Durchmesser in Millimetern		
	Max.	Min.	Durchschnitt
I	0,60	0,20	0,36
II	0,26	0,14	0,20
III	0,22	0,09	0,14
IV	0,11	0,01	0,05

Mit jeder dieser zehn Körnungen wurde nun eine Versuchsreihe mit verschieden dichten Packungen durchgeführt. Die Variierung der Raumerfüllung wurde dadurch erreicht, daß die zunächst locker eingeschütteten Füllungen allmählich durch Klopfen, Stopfen und Pressen weiter verdichtet wurden. Die Masse des eingefüllten Salzes wurde durch Wägung bestimmt. Aus der Masse der Salzfüllung ergibt sich durch Division mit der Dichte s des kompakten Salzes das von ihm erfüllte Volumen v:

$$v = \frac{m}{s}.$$

Als Mittelwert für die Dichte des Sylvins wird 1,988 angenommen. Das hier verwendete Salz hat nach volumenometrischer Bestimmung von Herrn Prof. Heydweiller die etwas größere Dichte $2{,}000_6$.

Das Gesamtvolumen des Kondensators V ergab sich durch Auswägen mit Wasser im Mittel zu

$$V = 173{,}_3 \text{ ccm}$$

(schwankend zwischen $172{,}_9$ und $173{,}_6$ ccm infolge kleiner Deformationen des Kondensators).

Bezüglich der Einzelheiten bei der Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten verweise ich auf die Arbeit von Baumann.

3. Ergebnisse.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt.

Die graphische Darstellung ergibt für die einzelnen Körnungen der ersten Gruppe eine Schar gestaffelter Kurven, die für die Körnungen I und II sehr nahe zusammenfallen und für die Körnungen III, IV und VI diesen parallel verlaufen. Die Kurve der Körnung V schneidet aus unbekannten Ursachen die anderen; sie bleibt im folgenden unberücksichtigt. Auf die Wiedergabe der graphischen Darstellung wird hier verzichtet, weil sie nur in großem Maßstabe ein deutliches Bild gibt.

Aus diesen Kurven wurden Mittelwerte von ε für verschiedene Werte von δ innerhalb der Beobachtungsintervalle entnommen und mit Hilfe derselben die Formzahlen u berechnet.

Aus der Gleichung (1) folgt für $\varepsilon_2 = 1$, $\delta_1 = 1 - \delta_2 = \delta$:

$$u = \frac{\varepsilon_1(\varepsilon - 1) - \delta \, . \, (\varepsilon_1 - 1)\,\varepsilon}{(\varepsilon_1 - 1)\,\delta - (\varepsilon - 1)}, \tag{2}$$

worin ε_1 die Dielektrizitätskonstante des Kompaktmaterials, ε die des Pulvers von der Raumerfüllung δ ist.



Tabelle 3.

Ergebnisse der Versuche mit Gruppe 1

(grobes, unzermahlenes Salz).

Körnung	Raumerfüllung δ	Dielektrizitätskonstante ε	Temperatur
I (gröbste)	0,345	$1,86_6$	18,4°
	0,348	$1,86_0$	18,9
	0,367	$1,93_8$	18,2
	0,377	$1,95_1$	19,6
	0,388	$1,98_5$	18,9
	0,396	$2,02_6$	19,1
II	0,334	$1,82_7$	18,2
	0,363	$1,91_9$	18,8
	0,400	$2,06_7$	18,4
III	0,400	$1,99_2$	18,3
	0,433	$2,09_5$	18,5
	0,466	$2,25_7$	18,5
IV	0,404	$1,98_5$	18,4
	0,438	$2,09_5$	18,3
	0,470	$2,24_2$	18,2
V	0,396	$1,99_2$	18,3
	0,431	$2,08_8$	18,5
	0,453	$2,16_3$	18,2
	0,462	$2,21_4$	18,5
VI	0,440	$2,09_5$	18,8
	0,447	$2,12_2$	18,2
	0,468	$2,18_4$	18,6
	0,473	$2,22_7$	18,3

Tabelle 4.

Ergebnisse der Versuche mit Gruppe 2

(fein zermahlenes Salz), geordnet nach der Raumerfüllung.

Raumerfüllung δ	Dielektrizitätskonstante ε	Temperatur	Körnung
$0,423_6$	$2,01_0$	16,5°	IV
$0,450_9$	$2,11_2$	16,7	IV
$0,469_4$	$2,16_7$	16,5	III
$0,487_4$	$2,24_7$	16,7	IV
$0,496_3$	$2,27_2$	16,8	III
$0,515_5$	$2,35_4$	16,0	II
$0,521_1$	$2,34_0$	16,6	III
$0,526_0$	$2,39_0$	16,6	II
$0,538_3$	$2,45_5$	16,5	III
$0,539_2$	$2,41_0$	17,0	III
$0,544_3$	$2,43_4$	16,1	II
$0,549_9$	$2,50_0$	17,9	I
$0,551_6$	$2,45_1$	17,0	III
$0,552_0$	$2,47_6$	17,0	I
$0,554_6$	$2,45_9$	16,6	II
$0,570_8$	$2,52_8$	16,9	I
$0,573_1$	$2,52_8$	17,0	I
$0,576_3$	$2,54_5$	16,4	II
$0,585_9$	$2,58_2$	17,0	I
$0,599_4$	$2,66_9$	17,6	I
$0,606_2$	$2,66_7$	17,0	I
$0,608_8$	$2,71_2$	16,5	I
$0,609_6$	$2,67_9$	16,9	I
$0,637_0$	2,84	Baumann	
$0,652_9$	2,92	Baumann	

Nehmen wir die Dielektrizitätskonstante des Sylvins nach W. Schmidt und H. Rubens[1]) zu 4,75 und seine Dichte zu 1,988 (s. S. 239), so ergibt die Wienersche Formel mit der Formzahl 4 (vgl. unten S. 242) für die Dichte des benutzten Kaliumchlorids die Dielektrizitätskonstante 4,79.

Für δ wird das Verhältnis der Dichte des Pulvers (aus Masse und Volumen bestimmt) und der Dichte $2,000_6$ des Kompaktmaterials gesetzt.

[1]) W. Schmidt, Ann. d. Phys. (4) **9**, 919, 1902; H. Rubens, Berl. Ber. 1915, S. 4.

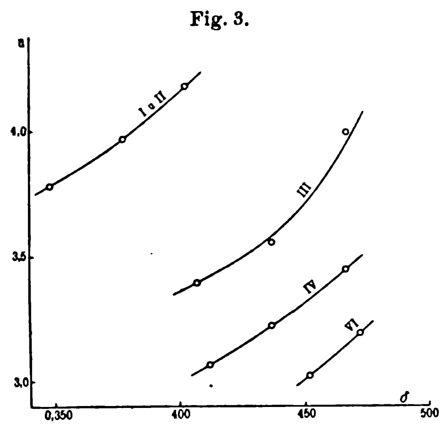
An den so berechneten Werten von u zeigt Tabelle 5 und Fig. 3 für Gruppe 1, daß in Übereinstimmung mit Wieners Theorie die Formzahlen größer als 2, und zwar um so größer sind, je mehr die Körner von der Kugelform abweichen und je gröber die Körnung ist, und daß sie mit zunehmender Raumerfüllung stark wachsen.

Tabelle 5. Ausgeglichene Werte, Gruppe 1.

Körnung	δ	ε	u
I u. II	0,348	1,87	$3{,}7_9 \pm 0{,}6_4$
	0,378	1,97	$3{,}9_7$
	0,402	2,06	$4{,}1_8$
III	0,407	2,02	$3{,}4_0$
	0,437	2,13	$3{,}5_6$
	0,467	2,26	$4{,}0_0$
IV	0,412	2,01	$3{,}0_7$
	0,437	2,10	$3{,}2_2$
	0,467	2,22	$3{,}4_5$
VI	0,452	2,13	$3{,}0_2$
	0,472	2,21	$3{,}1_9 \pm 0{,}4_3$

Die starke Krümmung der Kurve III beruht wohl auf Beobachtungsfehlern; kleine Fehler in ε und δ haben großen Einfluß auf die u-Werte.

Fig. 3.



Die Beobachtungen der Gruppe 2 ordnen sich alle zu einer gemeinsamen, schwach konvex nach unten gekrümmten Kurve, die sich in befriedigender Weise durch die viergliedrige Potenzreihe

$$\varepsilon = a + b\delta + c\delta^2 + d\delta^3 \qquad (3)$$

darstellen läßt. Von den vier Konstanten derselben bestimmen sich drei aus Grenzbedingungen. Es ist nämlich:

1. für $\delta = 0$: $\varepsilon = a = 1$;
2. für $\delta = 0$: $u = 2$,

während die rechte Seite von (2) den unbestimmten Wert $\frac{0}{0}$ ergibt, aus dem folgt:

$$\text{für } \delta = 0: \frac{d\varepsilon}{d\delta} = b = \frac{3(\varepsilon_1 - 1)}{\varepsilon_1 + 2} = 1{,}674_5;$$

3. für $\delta = 1$: $\varepsilon = \varepsilon_1 = a + b + c + d$

oder $$c + d = 4{,}79 - 2{,}674_5 = 2{,}115_5,$$

so daß nur noch eine Unbekannte aus den Beobachtungen, d. h. zusammengehörigen Werten von ε und δ zu bestimmen ist. Als Mittelwert ergibt sich aus diesen

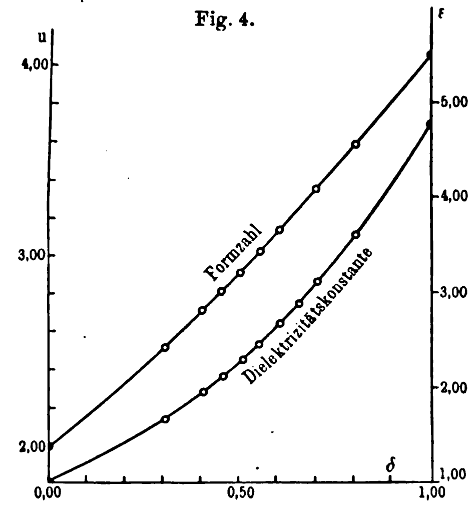
$$c = 1{,}402_3,$$
$$d = 0{,}713_2.$$

Also ist schließlich

$$\varepsilon = 1 + 1{,}675\,\delta + 1{,}402\,\delta^2 + 0{,}713\,\delta^3.$$

Diese Ausgleichsformel wurde dazu benutzt, die Formzahlen für eine Reihe von abgerundeten Werten der Raumerfüllung δ aus

Fig. 4.



Gleichung (2) zu berechnen. Die Ergebnisse zeigen Tabelle 6 und Fig. 4. Man erkennt auch hier das beschleunigte Anwachsen der Formzahl mit der Raumerfüllung, wie es die Wienersche Theorie verlangt.

Diese Werte, die sowohl von der Korngröße, sofern sie hinreichend klein ist, wie auch von der Kornsubstanz unabhängig sind

Tabelle 6. Formzahlen der Gruppe 2.

δ	ε	u	δ	ε	u
0,30	$1{,}64_8$	$2{,}5_1$	0,60	$2{,}66_3$	$3{,}1_3$
0,40	$1{,}94_0$	$2{,}7_1 \pm 0{,}4_0$	0,65	$2{,}87_6$	$3{,}2_4 \pm 0{,}3_9$
0,45	$2{,}10_2$	$2{,}8_1$	0,70	$3{,}10_4$	$3{,}3_5$
0,50	$2{,}27_7$	$2{,}9_1 \pm 0{,}3_7$	0,80	$3{,}60_2$	$3{,}5_9$
0,55	$2{,}46_4$	$3{,}0_2$	1,00	$4{,}79_0$	$4{,}0_6$

(vgl. S. 236), gelten daher nicht nur für den hier untersuchten Einzelfall (KCl), sondern für alle Fälle, in denen die Teilchen ähnliche Form besitzen, also jedenfalls für alle regulär kristallisierenden Salze; ob sie auch für andere anwendbar sind, müssen weitere Erfahrungen lehren. Für das kompakte Salz extrapoliert sich die Formzahl mit ziemlicher Sicherheit zu rund 4.

4. Zusammenfassung.

1. In der vorliegenden Untersuchung wurden die Dielektrizitätskonstanten einer Anzahl von Mischkörpern aus Chlorkalium und Luft gemessen.

Es wurde gefunden, daß die Ergebnisse sehr gut der Wienerschen Theorie entsprechen.

2. Es wurden die Formzahlen u für verschiedene Form und Größe der Salzkörner aus den Beobachtungen errechnet und gefunden, daß u um so größer ist, je mehr die Körner von der Kugelgestalt abweichen und je dichter sie gepackt sind.

3. Für das nicht zerriebene Salz sind bei gleicher Raumerfüllung Dielektrizitätskonstante und Formzahl des Mischkörpers um so größer, je gröber die Körnung des Salzes ist.

4. Für das hinreichend fein zerriebene Salz sind Dielektrizitätskonstante und Formzahl unabhängig von der Korngröße.

5. Die in Tabelle 6 mitgeteilten Werte der Formzahlen sind auch für andere fein zerriebene Salzpulver von ähnlicher Teilchenform, aber jedenfalls für alle regulär kristallisierenden anwendbar.

6. Für das kompakte Salz ergibt sich die Formzahl zu rund 4.

Die Untersuchung wurde im physikalischen Institut der Universität Rostock ausgeführt. Für ihre Anregung und für kräftige Förderung durch stetes Interesse und wertvolle Ratschläge drängt es mich, Herrn Prof. Dr. Heydweiller meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen. Vielen Dank schulde ich auch Herrn Dr. Falckenberg für seine freundschaftliche Hilfe bei experimentellen Schwierigkeiten.

Die Brownsche Bewegung bei Berücksichtigung einer Persistenz der Bewegungsrichtung. Mit Anwendungen auf die Bewegung lebender Infusorien.

Von **Reinhold Fürth.**

Mit zwei Abbildungen.

Aus dem physikalischen Institut der deutschen Universität in Prag.

(Eingegangen am 26. Juni 1920.)

1. Unterliegt ein Körper der Einwirkung von rasch aufeinanderfolgenden, in ihrer Richtung und Intensität ganz zufällig variierenden Impulsen, so wird eine Bewegung ausgeführt, die den Charakter der Brownschen Bewegung aufweist. Diese ist hier als Musterbeispiel genommen, weil sie von allen zu ihrer Klasse gehörigen als die am besten definierte und auch physikalisch reizvollste am genauesten untersucht ist. Das hervorstechendste Merkmal aller unter die obige Definition fallenden Bewegungen ist dasjenige, das durch die Formel über das mittlere Verschiebungsquadrat bei Brownscher Bewegung ausgedrückt wird, wobei aber auf den Wert der Konstanten in dem letzteren Spezialfall in diesem Zusammenhang kein Wert gelegt werden soll.

Diese Formel, die in den grundlegenden Arbeiten von Smoluchowski[1]) und Einstein[2]) enthalten ist, lautet bekanntlich:

$$\overline{x^2} = at, \tag{1}$$

d. h. im Mittel über viele Teilchen gleicher Größe ist das mittlere Verschiebungsquadrat $\overline{x^2}$ der Zeit zur Zurücklegung der Verschiebung x in einer bestimmten Koordinatenrichtung direkt proportional. Die Formel kann nach Bedarf auch auf die Bewegung im Raume ausgedehnt werden, da ja laut Definition die Bewegung in den drei Koordinatenrichtungen im Raume voneinander unabhängig sind. Man kann sich nun die Frage vorlegen, von welchen Voraussetzungen über die Natur der wirkenden Impulse diese Formel abhängig ist und ob im speziellen die Annahme einer gewissen Persistenz der Bewegungsrichtung, die dem rein zufälligen Walten der bewegenden Impulse ein regelndes Moment entgegensetzt, nicht eine Modifikation an ihr hervorruft.

---

[1]) M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. **21**, 756, 1906.

[2]) A. Einstein, Ann. d. Phys. **19**, 289, 1906.

Diese Frage ist bereits von Smoluchowski[1]) aufgeworfen worden, und er hat zeigen können, daß Formel (1) in der Tat unabhängig ist von der speziellen Art des Verteilungsgesetzes der Impulsintensitäten; hingegen ist das letztere Problem von ihm nur in Aussicht gestellt, aber nicht gelöst worden. Im folgenden wird unter spezialisierenden Annahmen ein solcher Lösungsversuch mitgeteilt, der dann einerseits zur Illustration der Gesetzmäßigkeiten, andererseits, da es sich hier um ein biologisch nicht uninteressantes Gebiet handelt, auf die Bewegung lebender Infusorien angewendet wird.

2. Wir beschränken uns zunächst ausschließlich auf die „lineare Brownsche Bewegung“, indem wir als Variable allein die Verschiebung in einer beliebigen Koordinatenrichtung x berücksichtigen. Wir wollen uns ferner vorstellen, daß die Bewegung aus lauter gleich langen Stücken von der Länge ξ zusammengesetzt sei, die alle mit konstanter Geschwindigkeit zurückgelegt werden, während an der Grenze zwischen zwei solchen Stücken eine Umkehr erfolgen wird oder nicht, je nachdem, wie die zufälligen, die Bewegung bewirkenden Impulse gerade orientiert sind. Die Anzahl der pro Sekunde zurückgelegten Wegelemente sei ν.

Denken wir uns zunächst die Einwirkung einer Persistenz außer acht gelassen, so wird in einem Grenzpunkte die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Teilchen nach rechts oder nach links geht, völlig gleich sein. Unter dieser Voraussetzung kann man nun ohne weiteres Formel (1) ableiten:

Die Verschiebung x setzt sich aus den dem Betrage nach gleichen und nur durch die Vorzeichen verschiedenen Verschiebungen ξ folgendermaßen zusammen:

$$x = \sum_{k=1}^{n} \xi_k \tag{2}$$

$$x^2 = \left(\sum_{k=1}^{n} \xi_k\right)^2. \tag{2'}$$

Bildet man auf beiden Seiten von (2) und (2') das Mittel über viele einander ähnliche Teilchen, so wird gemäß der obigen Voraussetzung der Mittelwert der rechten Seite von (2) gleich Null, während auf der rechten Seite von (2') bloß die quadratischen Glieder übrigbleiben; die doppelten Produkte fallen weg, da sie ebensooft positiv als negativ werden. Daraus folgt also

$$\overline{x^2} = n\xi^2 = \nu\xi^2 . t = at,$$

d. i. nichts anderes als Formel (1).

[1]) M. v. Smoluchowski, Phys. ZS. 17, 558, 1916.

Nun machen wir aber die weit allgemeinere Annahme, daß die Richtungen der aufeinanderfolgenden ξ in gewissem Sinne voneinander abhängig seien, insofern nämlich, als es wahrscheinlicher sein soll, daß auf eine Verschiebung nach rechts wieder eine solche nach rechts erfolge, als umgekehrt. Dies werde nun zahlenmäßig ausgedrückt durch die Wahrscheinlichkeit p, daß auf eine Rechtsverschiebung wieder eine Rechtsverschiebung folge. Es wird dann zwar die rechte Seite von (2) abermals gleich Null, dagegen gestaltet sich bei (2') die Rechnung folgendermaßen.

Für die Summe der quadratischen Glieder kommt wieder wie oben im Mittel der Ausdruck $n\xi^2$ heraus. Die Berechnung der doppelten Produkte nehmen wir so vor, daß wir zunächst den Mittelwert der Summe

$$\frac{S_1}{2} = \xi_1\xi_2 + \xi_2\xi_3 + \cdots + \xi_{n-1}\xi_n,$$

dann den der Summe

$$\frac{S_2}{2} = \xi_1\xi_3 + \xi_2\xi_4 + \cdots + \xi_{n-2}\xi_n \text{ usw.}$$

ausrechnen und addieren. Dies gelingt, indem man einfach für jedes der in den obigen Summen enthaltenen Produkte die Wahrscheinlichkeit eines der beiden Vorzeichen durch die Wahrscheinlichkeit p ausdrückt.

Für die Produkte der Form $\xi_e\xi_{e+1}$ ist die Wahrscheinlichkeit des positiven Zeichens gleich p, die des negativen $1-p$, daher der Mittelwert der Produktsumme S_1 mit $n-1$ Gliedern

$$\overline{S_1} = 2(n-1)\xi^2\{p-(1-p)\} = 2(n-1)\xi^2(2p-1). \tag{3}$$

Für die Produkte von der Form $\xi_e\xi_{e+2}$ ergibt sich die Wahrscheinlichkeit des positiven Zeichens nach dem wohl ohne weiteres verständlichen Schema

$$\begin{array}{ll} +++ & p^2 \\ ++- & p(1-p) \\ +-+ & (1-p)^2 \\ +-- & p(1-p) \end{array}$$

zu $p^2+(1-p)^2$, die des negativen analog zu $2p(1-p)$, daher der Mittelwert von S_2

$$\left.\begin{aligned} \overline{S_2} &= 2(n-2)\xi^2\{p^2+(1-p)^2-2p(1-p)\} \\ &= 2(n-2)\xi^2(2p-1)^2. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Auf diese Weise fortfahrend in bezug auf die Summen S_3, S_4, ... kann man das Bildungsgesetz dieser Ausdrücke leicht allgemein feststellen, und findet so

$$\overline{S_k} = 2(n-k)\,\xi^2(2p-1)^k. \tag{5}$$

Diese Größe in (2′) eingesetzt ergibt nun

$$\overline{x^2} = \xi^2\{n + 2(n-1)(2p-1) + 2(n-2)(2p-1)^2 + \cdots + 2.2(2p-1)^{n-2} + 2(2p-1)^{n-1}\}$$

unter Einführung der Abkürzung $\alpha = \frac{1}{2p-1}$ folgt daraus weiter

$$\overline{x^2} = \xi^2\{n + 2(2p-1)^{n-1}(1 + 2\alpha + 3\alpha^2 + \cdots + (n-1)\alpha^{n-2})\}. \tag{6}$$

Die Summe der in den Klammern stehenden Potenzreihe ist leicht zu berechnen und ergibt

$$\frac{(n-1)\alpha^n - n.\alpha^{n-1} + 1}{(\alpha-1)^2}.$$

Führt man hier wieder den Wert von α ein, und setzt in (6) ein, so erhält man

$$\overline{x^2} = \xi^2\{n + \frac{2p-1}{2(1-p)^2}[(n-1) - n(2p-1) + (2p-1)^n]\}. \tag{7}$$

Faßt man hier nun die in n linearen Glieder zusammen, so folgt

$$\overline{x^2} = n\xi^2\frac{p}{1-p} + \xi^2\frac{2p-1}{2(1-p)^2}[(2p-1)^n - 1]. \tag{8}$$

Nach Einführung von $n = \nu t$ und Benutzung der folgenden Konstanten an Stelle von ν, ξ, p

$$a = \nu\xi^2\frac{p}{1-p}, \quad b = \frac{2p-1}{2(1-p)^2}\xi^2, \quad c = (2p-1)^\nu \tag{9}$$

ergibt sich schließlich

$$\overline{x^2} = at + b(c^t - 1). \tag{10}$$

3. Wir betrachten zwecks Diskussion der neuen Formel (10) zunächst folgende Spezialfälle:

a) Für genügend große Zeiten t wird, da c stets kleiner als 1, das zweite Glied in (10) gegen das erste zu vernachlässigen sein, so daß man wieder zu Formel (1) zurückkommt. Es gilt also auch im Falle einer Persistenz der Bewegungsrichtung die gewöhnliche Formel der Brownschen Bewegung für genügend große Zeiten mit Ausnahme des Extremfalles $p = 1$.

b) Für $p = 1/2$ wird $b = c = 0$, daher

$$\overline{x^2} = at$$

ein Resultat, das von vornherein zu erwarten war, da ja diese Spezialannahme eben der gewöhnlichen Betrachtungsweise entspricht.

c) Es sei p sehr nahe gleich 1, ν endlich und von Null verschieden. Dann wird, wenn wir nach Potenzen der kleinen Größe $p-1$ entwickeln,

$$(2p-1)^{\nu t}-1 = 2\nu t(p-1)+2\nu t(\nu t-1)(p-1)^2+\cdots$$

Daher wird aus (8)

$$\overline{x^2} = \nu\,\xi^2 t\left(\frac{p}{1-p}-\frac{2p-1}{1-p}-1\right)+(2p-1)\,\xi^2\nu^2t^2 \sim \xi^2\nu^2t^2$$

oder

$$\sqrt{\overline{x^2}} = \xi\,.\,\nu\,.\,t,$$

d. h. für sehr große Nachwirkung nimmt die Bewegung den Charakter einer geradlinigen und gleichförmigen Bewegung an mit der Geschwindigkeit $\xi\nu$ der geradlinigen Elemente, welcher Grenzfall also, wie man sieht, ebenfalls so herauskommt, wie eine unmittelbare Überlegung es verlangt.

d) Wir nehmen nun an, es sei gleichzeitig $p \sim 1$, dabei aber $\nu \gg 1$, derart, daß das Produkt $\frac{\beta}{2} = \nu(1-p)$ endlich und von Null verschieden bleibt. Ebenso soll $\xi \ll 1$ derart sein, daß die Geschwindigkeit $\varphi = \nu\xi$ endlich und von Null verschieden ist. Dann erhalten wir durch Entwickelung in eine Potenzreihe

$$\log c = \nu\log(2p-1) = \nu\log[1-2(1-p)] = -2\nu(1-p)+\cdots = -\beta,$$

daraus folgt also

$$a = \frac{2\varphi^2}{\beta},\quad b = \frac{2\varphi^2}{\beta^2},\quad c^t = e^{-\beta t}$$

und daher

$$\overline{x^2} = \frac{2\varphi^2}{\beta^2}(\beta t + e^{-\beta t}-1). \tag{11}$$

Diese Formel stimmt völlig überein mit einer für die Brownsche Bewegung von Ornstein[1]) abgeleiteten Formel, die aus der Differentialgleichung der Brownschen Bewegung von de Haas-Lorentz[2]) gewonnen ist, wenn man φ^2 mit dem mittleren Geschwindigkeitsquadrate $\overline{u^2}$ identifiziert und β mit dem Ausdruck $\frac{w}{m} = \frac{1}{mB}$, wenn m die Masse und B die Beweglichkeit des Brownschen Partikels bedeuten. Die Ableitung der Gleichung (11) bei Ornstein setzt voraus, daß die unregelmäßig auf das Teilchen wirkenden Kräfte doch insofern eine gewisse gegenseitige Koppelung aufweisen, als, für sehr kleine Zeitdifferenzen die Kräfte als stetige Funktionen der

[1]) L. S. Ornstein, Proc. Amst. 21, 96, 1918.

[2]) G. L. de Haas-Lorentz, Die Brownsche Bewegung. Braunschweig 1913.

Zeit gedacht, auch die Differenzen der Kraftwirkungen im allgemeinen klein bleiben. Diese Annahme läuft in unserer Sprache darauf hinaus, ξ sehr klein und ν sehr groß zu machen mit endlicher Geschwindigkeit φ, und p nahe an 1, wie es ja in diesem Spezialfall in der Tat durchgeführt wurde.

Gleichung (11) liefert ohne weiteres für große t

$$\overline{x^2} = \frac{2\varphi^2}{\beta} \cdot t,$$

also die gewöhnliche Formel der Brownschen Bewegung; dagegen für kleine t

$$\overline{x^2} = \varphi^2 t^2 = \xi^2 \nu^2 t^2,$$

also geradlinige und gleichförmige Bewegung.

4. Da die Voraussetzungen des Spezialfalles d) des vorigen Abschnittes im Falle der Brownschen Bewegung sicher erfüllt sind, fragen wir nun auf Grund der Formel (11) nach dem Gültigkeitsbereich der gewöhnlichen Formel (1). Laut ihrer Definition ist die Größe ν offenbar aufzufassen als die Anzahl der Molekülstöße, die pro Sekunde das Partikel treffen. Sie erscheint nach dem obigen mit B und m verknüpft durch die Gleichung

$$2\nu(1-p) = \frac{1}{mB}.$$

Nun ist $\nu(1-p)$ nichts anderes als die Anzahl der Richtungswechsel n des Partikels pro Sekunde. Diese ist also gleich

$$r = \frac{1}{2mB}.$$

Das gibt, um einen konkreten Fall zu betrachten, für Partikel von der Größenordnung 10^{-5} cm, die in einem Gase schweben, wo B zwischen 10^7 und 10^8 im absoluten Maße; der Größenordnung nach $r = 10^6$, oder für Zeiten $t < 10^{-6}$ sec hat die Brownsche Bewegung nicht mehr den Charakter der Formel (1), sondern den einer geradlinigen und gleichförmigen Bewegung.

Man kann auch noch auf einem anderen Wege zu dieser Zahlenangabe gelangen, indem man direkt von Formel (11) ausgeht. Bildet man nämlich die Ableitung des Ausdruckes $\beta t - 1 + e^{-\beta t}$, so erhält man für die Neigung der Kurve $x^2 = f(t)$ gegen die t-Achse

$$A = \beta(1 - e^{-\beta t}).$$

Dies ergibt für $t = 0$: $A = 0$ und für $t = \infty$: $A = \beta$.



Setzt man also mit einiger Willkür für diejenige Zeit τ, welche die Formel für kleine t von der für große t gültigen scheidet, $A = \frac{\beta}{2}$, so erhält man

$$\frac{\beta}{2} = \beta (1 - e^{-\beta \tau})$$

oder

$$\tau = \frac{1}{\beta} \log nat\, 2 \sim \frac{0{,}7}{\beta}.$$

Das so gefundene τ stimmt also der Größenordnung nach mit $1/\beta$ überein, wie wir es oben angenommen haben.

Damit kommen wir aber auch in Übereinstimmung mit einer von Einstein[1]) angestellten Berechnung, der für Teilchen der Größenordnung $1\,\mu$ Durchmesser die Zeit, oberhalb derer seine Formel die Bewegung richtig wiedergibt, zu rund 10^{-7} sec einschätzt.

5. Um nun die neue Formel (10) einer Prüfung zu unterziehen, hieß es, Beobachtungen an einem geeigneten Material, d. h. an einem solchen anzustellen, bei dem womöglich die Abweichungen von der gewöhnlichen Form des Gesetzes (1) deutlich genug hervortreten. Wie aus dem vorigen Abschnitt hervorgeht, dürfte dies nun bei Beobachtungen der Brownschen Bewegung an kleinen Partikeln nicht wohl möglich sein. Es wurden daher lebende Infusorien als Beobachtungsmaterial gewählt. Beobachtet man die Bewegung eines Infusors unter dem Mikroskop, so hat man in der Tat den Eindruck einer völlig ungeordneten, der Brownschen ähnlichen Bewegung und es liegt daher nahe, beide nach ähnlichen Methoden zu untersuchen.

Die Idee einer solchen Beobachtungsmethode ist nicht neu. Sie ist bereits früher von Przibram[2]) auf die Bewegung verschiedener Arten von Infusorien angewendet worden, in einer Arbeit, deren Inhalt in Kürze der folgende ist:

Für eine große Anzahl der Tierchen wird vermittelst des Abbeschen Zeichenapparates und eines sekundenschlagenden Metronoms die Verschiebung in äquidistanten Zeitintervallen aufgezeichnet und daraus für alle Ausgangslagen das mittlere Verschiebungsquadrat gebildet. Tut man dies nicht nur für das einfache Zeitintervall, sondern auch für das doppelte, vierfache, achtfache usw., so sollen sich die entsprechenden $\overline{x^2}$ nach Formel (1) wie $1:2:4\ldots$ verhalten, d. h. die Quotienten der so aufeinanderfolgenden Zahlen sind alle gleich 2. Es wird nun für jedes Infusor aus allen so gebildeten Quotienten

[1]) A. Einstein, Ann. d. Phys. **19**, 371, 1906.
[2]) K. Przibram, Pflügers Archiv f. Physiol. **153**, 401, 1913.

das Mittel genommen und untersucht, ob bei neuerlicher Mittelbildung über viele ähnliche Tierchen der theoretische Wert 2 bevorzugt ist. Es zeigt sich in der Tat, daß im Mittel ungefähr der Wert 2 herauskommt, daß dagegen für jedes Individuum oft recht beträchtliche Abweichungen von diesem Werte auftreten, obschon wir ja auch hier bereits mit Mittelwerten zu tun haben. Man kann also die Przibramschen Versuche äußersten Falles nur als eine sehr rohe Bestätigung von (1) ansehen, die dem Zweifel darüber Raum läßt, ob sich die Formel auch dann bewährt, wenn sie auf ein statistisches Material genügender Breite, gewonnen an einem einzelnen Infusor, angewendet wird. Und das ist ja gerade eine notwendige Bedingung, wenn man eine dezidierte Aussage über die Art derartiger Bewegungen machen will.

Der biologische Gesichtspunkt nach der Natur der Infusorienbewegung war der eigentliche Ausgangspunkt dieser Arbeit und ich werde im folgenden sehr bald zeigen, daß es wirklich gelungen ist, nachzuweisen, daß Formel (1) die Verhältnisse hier nicht richtig wiedergibt, während hingegen Formel (10) eine befriedigende Übereinstimmung mit dem Experiment zu geben vermag, was nicht nur eine Bestätigung der umstehend entwickelten Theorie bedeutet, sondern gleichzeitig eine Aussage über gewisse biologische Eigentümlichkeiten der Infusorienbewegung erlaubt.

6. Die Beobachtungen erfolgten mittels eines Mikroskops und einer Zeissschen 0,1 mm tiefen Kammer zur Zählung von Blutkörperchen, die unter dem Namen „Objektnetzmikrometer“ bekannt ist, um das Verdunsten der Flüssigkeit zu vermeiden. War die Bewegung des Infusors zu rasch, so wurde das Wasser, in dem es sich befand, mit einer 1proz. Tragantlösung zur Erhöhung der Viskosität nach Bedarf versetzt.

Die Registrierung geschah nicht vermittelst der Bahnaufzeichnung mit dem Zeichenapparat, die nur ziemlich ungenaue Resultate liefert, sondern nach der vom Verfasser[1]) angegebenen einfachen Methode der Registrierung von „doppelseitigen Erstdurchgangszeiten“. Zu diesem Zwecke wurde ein quadratisches Okularraster im Okular des Beobachtungsmikroskops angebracht und vermittelst eines Morsedoppelstiftschreibers, wie es in der bekannten Ehrenhaftschen Methode geschieht, dessen erster Hebel durch einen Morsetaster vom Beobachter und dessen zweiter Hebel durch ein sekundenschlagendes Metronom betätigt wurde, jeder Erstdurchgang des betrachteten

[1]) R. Fürth, Ann. d. Phys. 53, 177, 1917.

Infusors durch einen Strich der einen der beiden Scharen des Rasters registriert[1]). Die auf diese Weise gewonnenen Zeiten zwischen zwei Erstdurchgängen durch benachbarte Rasterintervalle geben im Mittel die sogenannten mittleren doppelseitigen Erstdurchgangszeiten über ein Rasterintervall. In analoger Weise gewinnt man dann aus dem Beobachtungsmaterial die Zeiten für die zwei-, drei-, viermal größere Strecke usw. L. c. habe ich nun gezeigt, daß diese mittleren Passagezeiten einer Formel der Gestalt (1) genügen, wenn man darin $\overline{x^2}$ durch das Quadrat des betrachteten Rasterintervalls und t durch die mittlere Passagezeit ersetzt.

Es ist nun anzunehmen, daß auch im Fall der erweiterten Formel (10) diese Art der Ersetzung zutreffend bleibt, so daß es möglich wird, so vermittelst der gewonnenen Erstdurchgangszeiten Formel (10) zu prüfen.

Einen Mangel unserer Betrachtungsweise des Problems bildet es naturgemäß, daß in Wirklichkeit eine Persistenz der Bewegungsrichtung sich nicht nur in einer geringeren Wahrscheinlichkeit einer Umkehr, sondern überhaupt in einer großen Wahrscheinlichkeit kleiner Winkel zwischen aneinandergrenzenden Bahnelementen dokumentieren wird. Dieser Mangel rührt daher, daß wir die Bewegung als linear aufgefaßt haben, während sie in Wirklichkeit im Raume erfolgt. Doch ist immerhin auch so zu erwarten, daß eine große Persistenz der Bewegungsrichtung im Raume sich durch ein p nahe an 1 bemerkbar machen wird und umgekehrt.

7. Als erste sei eine Beobachtungsreihe an Paramäcium in Wasser mit Zusatz von Tragantlösung mitgeteilt. Sie erfolgte mittels des Objektivs *aa* und des orthoskopischen Okulars $f = 15$ mm von Zeiss, um eine genügend hohe Vergrößerung bei großem Gesichtsfeld zu erhalten. Die Vergrößerung dieser Kombination beträgt 95fach linear.

Ein Teil des Okularmikrometers entsprach 0,073 mm. An dem untersuchten Tier wurden 112 Zeiten registriert, die ich jedoch im Detail nicht wiedergebe. In der folgenden Tabelle 1 sind in der ersten Spalte die benutzten Intervallängen x in Rasterteilen als Einheit und in der zweiten Spalte die dazugehörigen mittleren Passagezeiten t von $x = 1$ bis $x = 10$ angegeben. In der Fig. 1 ist die derart gewonnene empirische Funktion $x^2 = f(t)$ graphisch dargestellt, die nach Formel (1) eine gerade Linie sein sollte.

---

[1]) Näheres über diese Methode findet man in der oben zit. Arbeit S. 184f.

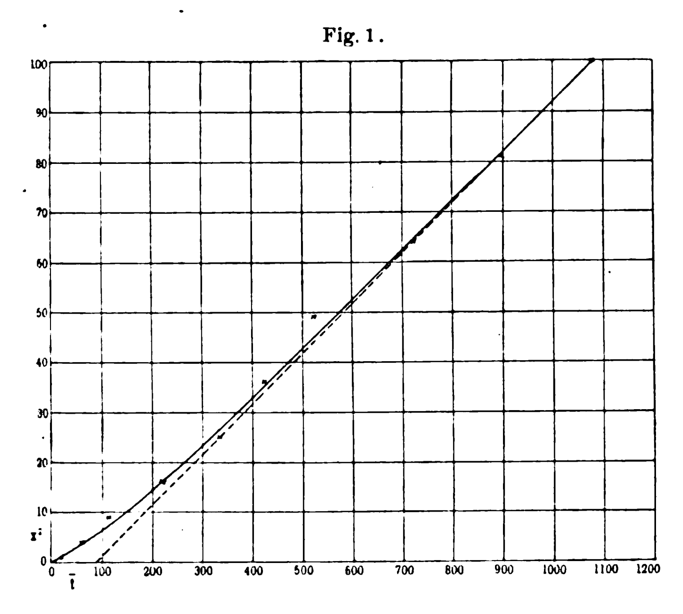


Tabelle 1.

x (beob.)	t	x^2 (ber.)	x (beob.)	t	x^2 (ber.)
1	18,5	1,0	6	423,1	34,8
2	58,7	3,4	7	524,6	44,7
3	111,8	7,7	8	722,6	64,5
4	221,0	16,0	9	899,2	81,7
5	334,4	26,3	10	1078,1	99,5

Man sieht, daß für genügend große t die Kurve in der Tat mit großer Genauigkeit eine Gerade ist, hingegen für kleine t ganz aus-

Fig. 1.



gesprochen von dieser Form abweicht. Auch geht die so gewonnene Gerade nicht, wie es Formel (11) verlangen würde, durch den Koordinatenursprung hindurch.

Wir suchen nun drei Werte der Konstanten a, b, c so zu bestimmen, daß durch Formel (10) die gewonnene Kurve möglichst gut dargestellt wird. Das gelingt hier sehr einfach, indem durch die in der Figur mit — — — gezeichnete Gerade, in die für große t die Kurve übergeht, offenbar gegeben ist durch die Gleichung

$$x^2 = at - b,$$

wo man die Werte von a und b aus der Figur leicht graphisch entnehmen kann. Es folgt dann der Wert von c durch Mittelbildung

über alle aus (10) berechneten c, wenn man darin successive die x und t aller 10 beobachteten Punkte, sowie die gewonnenen a und b eingesetzt denkt. Auf diese Weise erhält man

$$a = 0{,}1008, \quad b = 8{,}65, \quad c = 0{,}9943.$$

Setzt man diese Zahlen in (10) ein und berechnet mittels der beobachteten t die zugehörigen x, so kann man sich ein Bild über die Genauigkeit der Formel machen, indem man die so berechneten x(ber.) mit den Quadraten der ganzen Zahlen von 1 bis 10 vergleicht. Wie aus der dritten Spalte der Tabelle 1 hervorgeht, ist die Übereinstimmung recht gut. Die nach diesen Daten konstruierte theoretische Kurve ist in Fig. 1 eingezeichnet und gleicht, wie man sieht, die Beobachtungen gut aus.

Wir können aber nun auch noch weiter auf Grund der Formel (9) aus den berechneten Werten von a, b, c die der theoretisch wichtigeren Konstanten ν, ξ und p bestimmen, was am besten durch Lösung der transzendenten Gleichungen (9) auf graphischem Wege erfolgt. Ohne auf die Details näher einzugehen, sei das Resultat dieser Berechnungen wie folgt mitgeteilt. Es ergibt sich

$$p = 0{,}556, \quad \nu = 0{,}00263, \quad \varphi = \nu . 5{,}52 \text{ partes/sec} = 0{,}00106 \text{ mm/sec}.$$

Wir sehen also, daß in diesem Falle die Persistenz der Bewegungsrichtung eine geringfügige ist, daß daher dem untersuchten Paramäcium nur ein sehr geringes Raumorientierungsvermögen zugesprochen werden kann, daß ferner die Lebhaftigkeit der Bewegung, die durch die Zahl ν gemessen werden kann, eine ziemlich geringe ist, und daß schließlich die mittlere Geschwindigkeit vom Betrage φ rund $^1/_{1000}$ mm/sec ausmacht.

8. Als zweites Beispiel bringe ich eine Beobachtung an einem größeren Infusor, dessen Spezies mir nicht bekannt war, in reinem Wasser, zu dessen Beobachtung infolge der rascheren Bewegung eine schwächere Vergrößerung, nämlich Objektiv *aa* und **Okular 1** von Zeiss genommen wurde. Die Registrierung geschah wieder mittels desselben Rasters, bei dem in diesem Falle ein Teil dem Abstande von 0,13 mm entsprach. Die Vergrößerung betrug 24 fach linear. Die Anzahl der Beobachtungen war 134 [1]. In der folgenden Tabelle 2 sind analog zu der früheren die zusammengehörigen beobachteten Werte von x und t eingetragen, die graphische Darstellung ist durch Fig. 2 gegeben.

---

[1]) Für ihre freundliche Mithilfe bei der Beobachtung dieser und einiger anderer Reihen sei Frl. N. Weigner bestens gedankt.

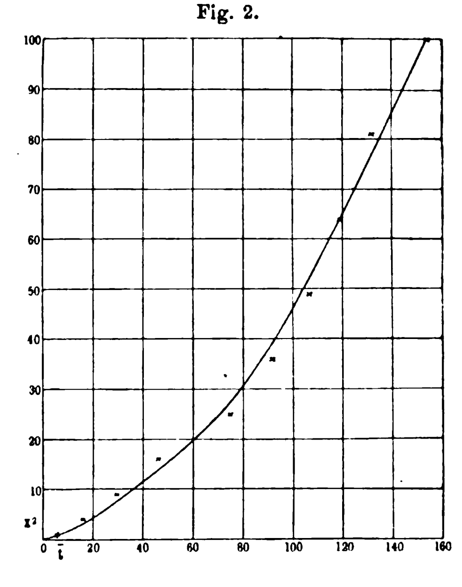
Tabelle 2.

x (beob.)	t	x^2 (ber.)	x (beob.)	t	x^2 (ber.)
1	5,76	0,4	6	91,49	39
2	15,63	3,1	7	106,24	52
3	29,04	8,2	8	118,9	65
4	45,91	16	9	131,2	82
5	74,86	27	10	154,2	99

Aus der Figur ist unmittelbar zu ersehen, daß in diesem Falle von einer Geradlinigkeit auch für die größeren t nicht die Rede sein kann, daß man also hier wahrscheinlich einem Falle mit großer Nachwirkung gegenübersteht. Da also an diesem Material das Verfahren zur Bestimmung der Konstanten, wie es im vorigen Abschnitt verwendet worden war, nicht gut anwendbar ist, wurde zu ihrer Berechnung ein numerisches Ausgleichsverfahren eingeschlagen, das hier füglich übergangen werden kann. Man erhält die folgenden Werte

$$a = 3{,}76,$$
$$b = 1600,$$
$$c = 0{,}9977.$$

Fig. 2.



Vermittelst dieser Werte der Konstanten wurde nun wie oben aus Formel (10) für jedes beobachtete t das zugehörige x^2 (ber.) ausgerechnet und in Tabelle 2 eingetragen. Man sieht auch hier eine recht gute Übereinstimmung, was auch aus der graphischen Darstellung durch die theoretische, ausgezogene Kurve in Fig. 2 hervorgeht.

Schließlich kann man von hier aus wieder die Werte der Konstanten ξ, ν und p gewinnen, die sich zu

$$p = 0{,}90, \qquad \nu = 0{,}01, \qquad \varphi = \nu \,.\, 0{,}834 = 0{,}0083 \,\mathrm{mm/sec}$$

ergeben. Also ist hier, wie bereits oben vermutungsweise mitgeteilt wurde, wirklich die Nachwirkung oder Persistenz der Bewegungs-

richtung recht groß, so daß wir diesem Tier ein viel höheres Orientierungsvermögen zuschreiben dürfen, als dem Paramäcium. Die Lebhaftigkeit der Bewegung ist auch hier viel größer, was wohl dem Umstande zuzuschreiben ist, daß hier reines Wasser als Flüssigkeit vorliegt im Gegensatze zu der zähen Flüssigkeit des vorigen Beispiels.

Die beiden mitgeteilten Infusorienversuche mögen bloß als Illustration der oben theoretisch gefundenen Gesetzmäßigkeit aufgefaßt werden und als Versuch auf diesem Wege zu neuen Aufschlüssen biologischer Natur zu gelangen. Das große und interessante Material, das die verschiedenen niederen Lebewesen in dieser Beziehung bilden, nach solchen Prinzipien weiter zu untersuchen, soll anderen, hierzu Berufeneren aufgespart bleiben.

Prag, im Juni 1920.

Zählung und Reichweite von Rückstoßatomen des Thor C und Thor C′.

Von **Werner Kolhörster.**

Mit vier Abbildungen. (Mitteilung aus der Physikalisch-Techn. Reichsanstalt.)

(Eingegangen am 23. Juni 1920.)

Senden radioaktive Substanzen bei ihrem explosionsartigen Zerfall α-Teilchen aus, so erleiden die Atome selbst einen derartig starken Rückstoß, daß sie $^1/_{10}$ bis $^3/_{10}$ mm Luft von Atmosphärendruck zu durchsetzen vermögen.

Das Verhalten dieser Rückstoßstrahlen ist bisher nur wenig erforscht [1]), obwohl Untersuchungen an ihnen, z. B. Zerstreuungsmessungen, wie sie an α-Teilchen ausgeführt worden sind, weiteren Aufschluß über den Bau der Atome erwarten lassen. Vorbedingung für solche Versuche ist eine Zählmethode, die einzelne Rückstoßatome zu verfolgen gestattet, etwa nach Art des von Geiger [2]) für α- und β-Strahlen angegebenen Verfahrens. Die im folgenden mitgeteilten Versuche zeigen, daß eine einwandfreie Zählung von Rückstoßstrahlen trotz ihrer außerordentlich kurzen Reichweite möglich ist und daß man diese selbst aus solchen Beobachtungen recht genau bestimmen kann. Die weiteren geplanten Aufgaben über Zerstreuungsmessungen mußten jedoch infolge der durch den Krieg bedingten Arbeitsschwierigkeiten bisher unterbleiben.

Der Geigersche Zähler beruht auf der Methode der Auslösung von Spitzenentladungen. Bei Geiger [3]) sowie Kovarik und McKeehan [4]) ist Näheres über seine Verwendung für α- und β-Teilchen zu finden; für die bei Rückstoßatomen auftretenden speziellen Verhältnisse mußte jedoch das Instrument erst besonders untersucht werden. Zunächst wurden Vorversuche an α-Strahlen bei Atmosphärendruck ausgeführt. Die Anordnung dürfte aus Fig. 1 ohne weiteres verständlich sein und wird auch später noch näher beschrieben werden.

Einwandfreies Arbeiten wurde bei diesen Strahlen stets mit geschlossenen Zählern erreicht, deren Eintrittsöffnung durch Aluminium oder Glimmerfolien von wenigen Zentimetern Luftäquivalent gasdicht

---

[1]) Literatur bei: St. Meyer und E. v. Schweidler, Radioaktivität, Leipzig 1916, S. 133.

[2]) H. Geiger, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 534, 1913; Phys. ZS. **14**, 1129, 1913.

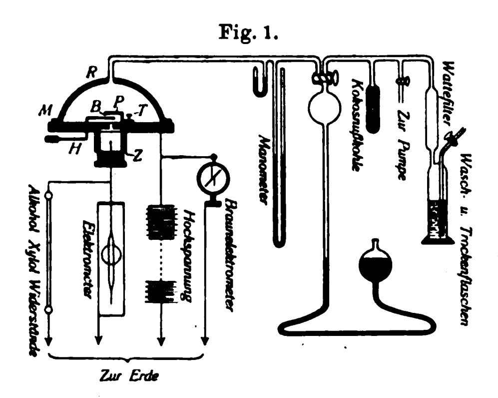
[3]) H. Geiger, l. c.

[4]) A. F. Kovarik und L. W. McKeehan, Phys. ZS. **15**, 434, 1914.



abgeschlossen war. Offene Zähler erwiesen sich nicht als zuverlässig; die Störungen wurden zumeist durch Staubteilchen oder sonstige Verunreinigungen herbeigeführt, die sich unter dem Einfluß des elektrischen Feldes auf der Spitze absetzten. Sie ließen sich unter schwach vergrößerndem Mikroskop oft nachweisen; nach Ausglühen waren die Spitzen meist wieder brauchbar. Platinspitzen brennen dabei weniger leicht ab als Stahlspitzen, sind also insofern letzteren vorzuziehen, lassen sich aber, sobald sehr scharfe Spitzen erwünscht sind, schwerer als Stahlspitzen anschleifen. Schärfere Spitzen sprechen bereits bei niedrigeren Potentialen (1100 bis 1300 Volt für α-Strahlen) an, stumpfere bei höheren (1400 bis 1600 Volt für α-Strahlen). Ebenso verhalten sich kegelförmige Spitzen gegenüber solchen von parabolischer Form, doch möchte ich trotz der durch diese Form bedingten höheren Spannung diesen gegenüber kegelförmigen den Vorzug geben. Vom Abstand Spitze—Deckelöffnung hängt gleichfalls die zu verwendende Spannung ab; er wurde zwischen 2 und 7 mm variiert und erwies sich zwischen 3 und 5 mm am geeignetsten.

Fig. 1.



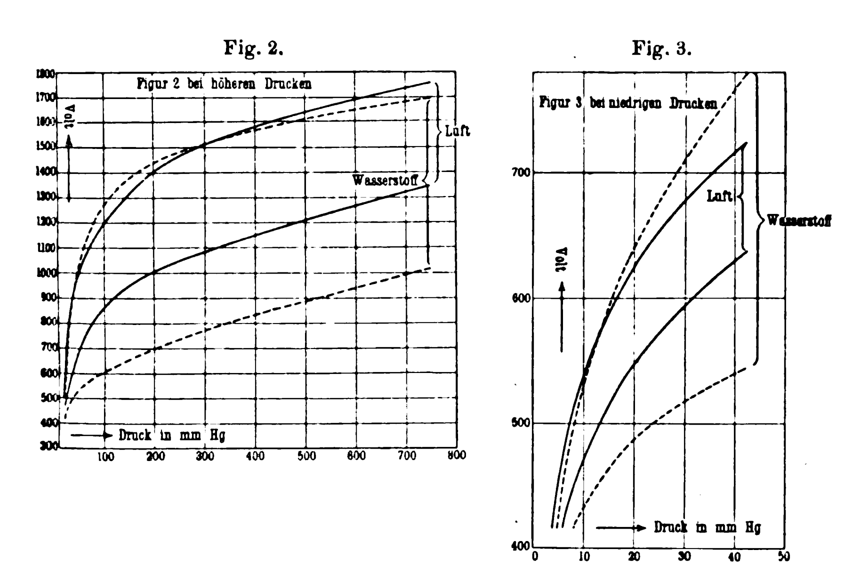
Alle diese Angaben beziehen sich auf Zähler, die, mit Luft von Atmosphärendruck gefüllt, zur Untersuchung von α-Teilchen dienen. Einen solchen Zähler für Rückstoßatome zu verwenden, ist natürlich ausgeschlossen, da deren Reichweite bei Atmosphärendruck viel zu klein ist, um sie bis in das Feld des Zählers zu bringen. Beispielsweise beträgt die Reichweite der Rückstoßstrahlen von Thor C in Luft von 760 mm Hg und 15° C 0,13 mm, in Wasserstoff von 760 mm Hg und 15° C 0,55 mm.

Eine Zählung von Rückstoßatomen ist also mit diesem Instrument nur dann möglich, wenn es gelingt, den Zähler auch für ganz schwache Drucke bis herab zu wenigen Millimetern Hg brauchbar zu machen, da erst dann die Reichweite der Rückstoßstrahlen eine für Absorptions- und Ablenkungsmessungen erforderliche Größe erreicht.

Daher wurde nunmehr das Verhalten des Zählers gegenüber α-Strahlen untersucht, wenn der Druck allmählich herabgesetzt wird.

Es erwies sich als besonders vorteilhaft, daß bei gasdicht abgeschlossenem Zähler durch Änderung des Innendruckes die sonst

notwendige feinere Einstellung des Spitzenabstandes umgangen werden kann. Stärker evakuierte Zähler (bei etwa 400 mm Druck) arbeiten im allgemeinen besser als solche, die unter Atmosphärendruck stehen. Bei einem bestimmten Druck im Zähler gibt es sowohl für α- als auch für β-Strahlen ein Minimumpotential, bei dem der Zähler gerade noch Stromstöße durchläßt und ein Maximumpotential, bei dem er ohne dauernden Strom arbeitet. Die Grenzen für beide sind nicht sehr scharf ausgeprägt, besonders nicht für letzteres; aber die Spannung, bei der der Zähler ordnungsmäßig arbeitet, umfaßt einen genügend



weiten Bereich zwischen beiden, so daß — wenigstens bis zu mittleren Drucken herab — hierdurch keine Störung entsteht. Dagegen wird bei tiefen Drucken der brauchbare Bereich schnell eingeengt. Diese Abhängigkeit zwischen Druck und Potential erscheint für jeden Zähler charakteristisch und mag daher als Charakteristik des Zählers für die zur Verwendung kommende Strahlenart bezeichnet werden. In Fig. 2 und 3 sind solche Charakteristiken für den gleichen Zähler bei α-Strahlen sowohl für Luft als auch für Wasserstoffüllung für verschiedenen Druckbereich gezeichnet, aus denen das Verhalten des Zählers hervorgeht. Man sieht beispielsweise, daß bei Zähler II in Luft von 30 mm Druck das brauchbare Potential zwischen 590 und 680 Volt, in Wasserstoff bei gleichem Druck zwischen 520 und 710 Volt liegt. Bei Drucken unter 3 mm waren Zählungen nicht mehr möglich. Die Charakteristik läßt den Vorteil des Wasserstoffs gegenüber der

Luft besonders bei niederen Drucken deutlich erkennen. Zu den weiteren Versuchen wurde daher nur Wasserstoff als Füllung benutzt.

Die Charakteristik für β-Strahlen erwies sich sehr ähnlich der für α-Strahlen mit dem Unterschied, der sich schon bei hohen Drucken gezeigt hatte: Die Minimumpotentiale liegen bedeutend höher als wie für α-Strahlen, die Maximumpotentiale übertreffen die entsprechenden der α-Teilchen nur wenig. Ganz allgemein ist der brauchbare Bereich für β-Strahlen viel schmaler als für α-Strahlen und liegt im oberen Drittel des letzteren. Bei Drucken unterhalb 20 mm scheinen die Zähler auf β-Strahlen nicht mehr anzusprechen, wenigstens lassen sich β-Strahlen dann nicht mehr mit Sicherheit nachweisen. Die unter diesen Umständen selbst bei Abwesenheit einer Strahlenquelle noch auftretenden vereinzelten Ausschläge (2 bis 4 in der Minute) sind wohl auf natürliche Zerstreuung (durchdringende Strahlung) zurückzuführen. Dafür spricht auch der Umstand, daß bei Atmosphärendruck etwa dieselbe Zahl von Ausschlägen beobachtet wurde, wenn alle Präparate entfernt waren. Will man aus der Charakteristik für β- und α-Strahlen auf die der Rückstoßstrahlen schließen, so wird man für letztere den brauchbaren Bereich noch breiter als für α-Strahlen annehmen dürfen. Das Verhalten der Zähler war also für unsere Zwecke recht günstig und ließ erwarten, daß auf diese Weise auch Rückstoßstrahlen gezählt werden konnten. Die endgültige Versuchsanordnung ergibt Fig. 1.

Eine starke Messingplatte M von etwa 10 cm Durchmesser mit zentraler Durchbohrung trägt auf der unteren Seite den Rohrstutzen zum gasdichten Einsetzen des Zählers Z. Auf der oberen Seite ist ein zweimal rechtwinklig gebogener, starker Messingstreifen T befestigt, der als Träger für das Präparat P diente. Die benutzten Präparate hatten alle dieselbe Größe und befanden sich stets in derselben Lage über der Zähleröffnung. Zwischen Präparat und Zähleröffnung konnten durch Drehung des Messingschliffes H verschiedene Absorptionsschirme B in den Strahlengang eingeschaltet werden. Der das Präparat und den Zähler nach außen luftdicht abschließende Rezipient R war auf die Messingplatte M gasdicht aufgesetzt und mit Manometern, Wattefiltern, Trocken- und Waschflaschen an den Wasserstoffentwickelungsapparat angeschlossen. Die verwendeten Elektrometer waren Zweifadenelektrometer, auf einfachste Weise aus Wollastonedrähten hergestellt und mit einfacher Optik für objektive Ablesung eingerichtet. Die Hochspannung lieferten Taschenlampenbatterien mit guter Konstanz; die Spannung wurde mit geeigneten Hochspannungselektrometern Braunscher Form gemessen. Als Strahlungsquellen dienten Aluminiumfolien, die über einem Mesothorpräparat

durchschnittlich 12 Stunden bei geringer Spannung aktiviert worden waren. Die Niederschläge klingen nach längerer Exposition mit der Zerfallskonstanten von Thor B (Halbierungszeit $T = 10{,}6$ Stunden) ab. Dieses liefert β- und γ-Strahlen und wird zu Thor C, das in zweierlei Weise zerfällt. 35 Proz. seiner Atome senden α-Strahlen aus von der Reichweite $R_{760,15^0} = 4{,}95$ cm und werden zu Thor D; die anderen 65 Proz. gehen unter Abgabe von β-Strahlen in Thor C′ über, das seinerseits α-Teilchen mit der Reichweite $R_{760,15^0} = 8{,}60$ cm liefert. Der aktive Niederschlag emittiert also alle drei Strahlenarten, darunter zwei Gruppen von α-Teilchen verschiedener Reichweite.

Als absorbierende Folien konnten in den Strahlengang eingeschaltet werden: 1. Glimmer äquivalent 1,98 cm Luft oder Aluminium, äquivalent 2,0 cm Luft, beide um Rückstoßatome aufzuhalten. 2. Aluminium, äquivalent 10,4 cm Luft, um Rückstoß- und α-Strahlen zu absorbieren.

Zu den Versuchen wurde die aktivierte Folie P am Messingträger T befestigt und mit diesem auf der Platte M aufgeschraubt, der Rezipient R abgedichtet, gleichzeitig mit den Rohrleitungen scharf evakuiert, mit Wasserstoff mehrere Male vorgespült, und sodann die endgültige Füllung eingelassen. Nun wurde zuerst die Zahl der α-Teilchen, die das Präparat im Mittel in einer Minute aussandte, sowohl bei Atmosphärendruck als auch bei mehreren mittleren Drucken an mindestens je 1000 Teilchen festgestellt. Nach Berücksichtigung der zeitlichen Abklingung von Thor B erwies sich die Zahl der α-Teilchen vom Druck unabhängig, wie ja auch zu erwarten war. Verringerte man aber den Druck unter 60 mm, so nahm die Zahl der Ausschläge zu, was daher rührte, daß neben den α-Strahlen nun auch die Rückstoßatome den Zähler erreichten. Bei Drucken unterhalb 9 mm wurden die Zählungen unsicher. Die hier noch beobachtete Zunahme in der Zahl der Ausschläge war nicht mehr einer Vermehrung der Rückstoßatome zuzuschreiben.

Zur Erzielung einer genügenden Meßgenauigkeit wurden von etwa 80 mm an die Zählungen in kleinen Druckintervallen ausgeführt. Außerdem wurde bei jedem einzelnen Versuch die Spannung variiert; die Zahl der Ausschläge betrug etwa 50 bis 100 in der Minute; für jede Druckeinstellung wurden mindestens 1000 Ausschläge gezählt.

In Tab. 1 sind die abgelesenen Drucke in Millimetern Hg, reduziert auf 15° C, bei Wasserstofffüllung sowie die Zahl der Rückstoßatome angegeben, d. h. die gesamte Stoßzahl, vermindert um die Zahl der α-Teilchen; in Fig. 4 liegen die Ergebnisse gezeichnet vor. Sie sind mit einem mittleren Fehler von rund 5 Proz. zu bewerten bis zu



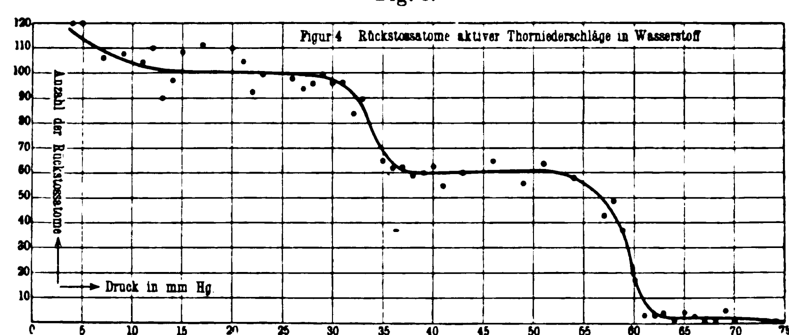
Tabelle 1.

p in mm Hg	R	p in mm Hg	R	p in mm Hg	R	p in mm Hg	R	p in mm Hg	R
74	0	62	3	43	60	31	97	17	112
73	0	61	3	41	55	30	95	15	109
70	0	60	17	40	63	29	100	14	97
69	5	59	37	39	60	28	96	13	90
68	0	58	49	38	59	27	94	12	110
67	0	57	43	37	63	26	98	11	105
66	3	54	58	36	62	23	100	9	108
65	4	51	64	35	65	22	93	7	106
64	0	49	56	33	90	21	105	5	120
63	5	46	65	32	84	20	110	4	120

etwa 15 mm Druck herab; darunter dürfte die Fehlergrenze auf 10 bis 20 Proz. zu veranschlagen sein.

Fig. 4 zeigt, daß bei tiefen Drucken zwei Gruppen von Rückstoßstrahlen auftreten; die Gruppe von längerer Reichweite beginnt den Zähler bei 61 mm Wasserstoff gerade zu erreichen, die zweite erst bei 35 mm. Es ist klar, daß diese beiden Strahlengruppen den

Fig. 4.



beiden α-Strahlern Thor C′ und Thor C entsprechen, was auch darin zum Ausdruck kommt, daß das Mengenverhältnis der Rückstoßatome von langer und kurzer Reichweite — angenähert wenigstens — dem Mengenverhältnis von Thor C′ zu Thor C (61 : 35) entspricht. Außerdem ergab sich die Gesamtzahl der Rückstoßatome fast genau gleich der Gesamtzahl der α-Teilchen. Es ist also damit erwiesen, daß für jedes unter α-Emission zerfallende Atom von Thor C′ oder Thor C ein Rückstoßatom auftritt.

Die Kurvenform für die Anzahl der Rückstoßatome als Funktion ihrer Weglänge mit der entsprechenden Kurve für α-Teilchen ver-

glichen ist im großen und ganzen dieser ähnlich. Ebenso wie die Anzahl der α-Teilchen zeigt auch die Zahl der Rückstoßatome im letzten Teil ihrer Bahn einen schnellen Abfall. Das Verhältnis der Reichweiten der Rückstoßatome ist dasselbe wie das der sie hervorrufenden α-Teilchen.

Tabelle 2.

	Reichweite bei 760 mm Druck und 15° C					
	in Wasserstoff bei			in Luft bei		
	10,9 mm	14,8 mm	12 mm	10,9 mm	14,8 mm	12 mm
Rückstoß von Thor C Substanz Thor D	0,50² mm	0,68² mm	0,55³ mm	0,11⁷ mm	0,15⁹ mm	0,12⁹ mm
Rückstoß von Thor C' Substanz ?	0,87⁵ „	1,11⁸ „	0,96³ „	0,20³ „	0,27⁶ „	0,22⁴ „

Die absoluten Werte der Reichweiten von Rückstoßatomen lassen sich nach dieser Methode mit großer Genauigkeit bestimmen, wenn man den wirksamen Abstand Präparat—Zähler kennt. Er ist durch direkte Eichung oder durch Messungen bei verschiedener Entfernung der Präparate unter gleichzeitiger Änderung des Druckes zu ermitteln. Es ist nämlich bei den Zählern nicht ohne weiteres klar, bis zu welchem Punkte zwischen Spitze und innerem Deckelrand ein ionisierendes Teilchen vordringen muß, um einen Stromstoß auszulösen. Nehmen wir den Abstand Präparat—innerer Deckelrand = 10,9 mm, so wird dieser den Minimalbetrag der Reichweite ergeben, während die Entfernung Präparat—Spitze = 14,8 mm den Maximalwert errechnen läßt. Der wirksame Abstand liegt zwischen beiden und dürfte — er konnte nicht mehr bestimmt werden — schätzungsweise 12 mm betragen. Mit den angeführten Zahlen sind die Werte der Tabelle 2 berechnet. Die in derselben angeführten Reichweiten in Luft wurden aus den Reichweiten in Wasserstoff durch Division mit dem Faktor 4,3 erhalten, der aus den Messungen von A. B. Wood [1]) folgt.

Auf Anregung von Herrn Geiger, über Rückstoßatome zu arbeiten, sind die vorliegenden Untersuchungen im Sommer 1914 an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausgeführt worden. Herrn Präsidenten Warburg sowie Herrn Prof. Geiger bin ich zu großem Danke verpflichtet.

Berlin, Mai 1920.

[1]) A. B. Wood, Phil. Mag. 26, 586, 1913.

Einfacher Nachweis der elektrostatischen Ablenkbarkeit und der negativen Ladung der Kathodenstrahlenteilchen.

Von **B. Walter.**

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 12. Juli 1920.)

Um auf möglichst einfachem Wege die elektrostatische Ablenkbarkeit der Kathodenstrahlen zu zeigen, empfiehlt W. Kaufmann in der neuesten Auflage von Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik und Meteorologie (Bd. 4, S. 1026, 1914) eine Röhre von der in der Fig. 1 dargestellten Form. Verbindet man nämlich darin zunächst *A* mit dem negativen und *B* mit dem positiven Pol des Induktors, so entwirft bei gutem Vakuum der Röhre das von *A* ausgehende Kathodenstrahlenbündel bei *D* einen scharfen Schatten der Drahtelektrode *C*, der nur wenig breiter ist als der Durchmesser von *C* selbst. Verbindet man dagegen außer *A* auch den Draht *C* mit dem negativen Pol der Elektrizitätsquelle, so springt nach Kaufmann der Schatten von *C* weit auseinander, weil die von *A* kommenden Strahlen an dem gleichnamig geladenen Drahte *C* eine kräftige Abstoßung erfahren.

Dieser zweite Versuch verläuft nun jedoch nicht in einer so einfachen Weise, wie Kaufmann ihn schildert, weil nämlich in diesem Falle von *C* aus zu den gegenüberliegenden Wandungen der Röhre eine viel stärkere Kathodenstrahlung ausgeht als von *A* aus, so daß deswegen in dem starken Phosphoreszenzlicht der ersteren die zu zeigende Ablenkung der letzteren in der Regel vollständig verschwindet. Bei meiner Röhre z. B., die in der Fig. 1 in ungefähr $^1/_6$ natürlicher Größe dargestellt ist, betrug in einem bestimmten Falle der von *B* nach *A* hingehende Strom bei der genannten Schaltung nur etwa $1 . 10^{-4}$ Amp., während der von *B* nach *C* hin fließende 19 mal so groß war; und entsprechend war auch die Funkenlänge der Röhre, wenn *A* allein als Kathode diente, etwa 10 mal so groß als dann, wenn *A* mit *C* verbunden war.

Das Verhältnis der genannten beiden Ströme wird allerdings für unseren Zweck erheblich günstiger und damit auch die zu zeigende Ablenkungserscheinung entsprechend deutlicher, wenn man zwischen *A* und *C* einen größeren Widerstand einschaltet — Kaufmann empfiehlt als solchen einen nassen Faden, ungleich zuverlässiger jedoch sind U-förmig gebogene, mit destilliertem Wasser gefüllte Glasröhren —, ja man kann dann sogar je nach der Größe dieses Widerstandes,

die sich ja durch entsprechende Wahl der Länge und des Querschnitts der Röhre leicht einstellen läßt, und die hierbei etwa $1 - 50 \cdot 10^6\, \Omega$ zu betragen hat, jede beliebige Verbreiterung des Drahtschattens erzielen und auf diese Weise also einen sehr wirkungsvollen Vorlesungsversuch herrichten. Immerhin findet aber auch in diesem Falle noch, wie man sich durch ein gleichzeitig zwischen A und C eingeschaltetes Milliamperemeter überzeugt, zwischen diesen beiden Elektroden stets eine je nach der Größe des genannten Widerstandes mehr oder weniger starke elektrische Strömung statt, so daß deswegen vielleicht daran gezweifelt werden könnte, ob man es hier überhaupt mit einer elektrostatischen und nicht mit einer elektrodynamischen Ablenkung des von A ausgehenden Kathodenstrahlenbündels zu tun hat, wenngleich dies allerdings aus vielen Gründen sehr unwahrscheinlich ist.

Immerhin dürfte es aber von Interesse sein, daß man durch eine geringfügige Änderung in der Konstruktion der Röhre der Fig. 1, nämlich dadurch, daß man, wie in der Fig. 2 dargestellt ist, die

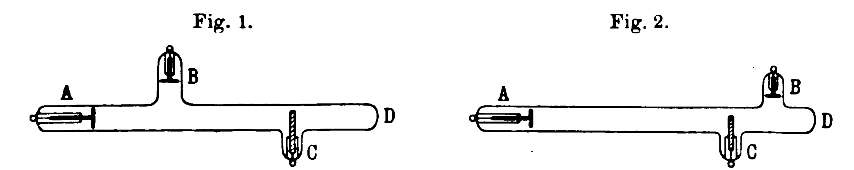


Fig. 1. Fig. 2.

Anode B nicht zwischen A und C, sondern zwischen C und dem Ende D der Röhre anbringt, die elektrostatische Ablenkung der von A ausgehenden Kathodenstrahlen in vollkommen einwandfreier und auch sogar noch einfacherer Weise als mit der Röhre der Fig. 1 — nämlich auch ohne Benutzung eines zwischen A und C eingeschalteten großen Widerstandes — nachweisen kann. Zu diesem Zwecke nimmt man nämlich, während A stets als Kathode dient, als Anode bei einem ersten Versuch C und bei einem zweiten B. Man beobachtet dann, daß der Schatten von C im ersten Falle nur wenig breiter ist als der Draht selbst, während er bei dem zweiten Versuch meistens mehr als die doppelte Breite hat. Bei meiner Röhre z. B. hatte der Schatten in einem bestimmten Falle beim ersten Versuch eine Breite von 3,5 mm, beim zweiten dagegen eine solche von 8 mm, während der Draht selbst 3 mm breit war und sein Abstand von D etwa 100 mm betrug.

Die große Verbreiterung des Drahtschattens bei dem zweiten Versuch rührt nun offenbar daher, daß die von A kommenden Kathodenstrahlen zunächst eine negative Aufladung des Drahtes C bewirken, und daß dann durch diese eine elektrostatische Ablenkung

der weiter folgenden Strahlung veranlaßt wird, und somit zeigt also dieser einfache Doppelversuch **nicht bloß die elektrostatische Ablenkbarkeit, sondern zugleich auch die negative Ladung** der Kathodenstrahlenteilchen.

Man könnte meinen, daß der soeben an der Röhre der Fig. 2 beschriebene Doppelversuch auch mit der der Fig. 1 gelingen müßte, d. h. daß auch bei dieser der Schatten des Drahtes C erheblich breiter werden müßte, wenn man zunächst C selbst und dann B als Anode nimmt. Dies ist jedoch nicht der Fall; und der Grund hierfür ist offenbar der, daß sich bei dem zweiten Teilversuch, wo also B als Anode benutzt wird, von hier aus nach D hin ein Schwarm positiver Ionen in Bewegung setzt, der nämlich dazu dient, die sich bei D — infolge der Beschießung mit Kathodenstrahlen — ausbildende negative Wandladung zu neutralisieren, und der dann bei seinem Vorbeistreifen an C auch die negative Aufladung dieses Drahtes verhindert. In der Röhre der Fig. 2 dagegen kommt der von B nach D hinziehende Ionenschwarm mit dem Drahte C überhaupt nicht in Berührung, und daher kann auch hier die negative Aufladung des letzteren ungestört vor sich gehen.

Es sei noch erwähnt, daß sich die eingangs beschriebenen, mit der Röhre der Fig. 1 anzustellenden Versuche auch ebensogut mit der der Fig. 2 vornehmen lassen, d. h. man kann auch bei dieser die Ablenkung der von A ausgehenden Kathodenstrahlen an dem Drahte C — und sogar in einem noch viel stärkeren Maße als bei dem zuletzt beschriebenen Doppelversuche — wieder dadurch hervorrufen, daß man diese beiden Elektroden A und C — unter Zwischenschaltung eines Widerstandes von passender Größe (etwa $10^7\,\Omega$) — direkt miteinander verbindet; indessen findet dann natürlich auch in dieser Röhre nicht bloß ein Stromübergang von B nach A, sondern auch von B nach C hin statt, so daß man also auch hier wieder an elektrodynamische Einwirkungen dieser beiden Teilströme aufeinander denken könnte. Gegen diese Auffassung spricht jedoch schon der Umstand, daß danach, da ja die genannten Teilströme in der Röhre der Fig. 2 die gleiche und in der der Fig. 1 die entgegengesetzte Richtung haben, der Verlauf der Erscheinungen in beiden Röhren ein ganz verschiedenartiger sein müßte, während er in Wirklichkeit nahezu der gleiche ist. Der ganze Unterschied besteht nämlich hier — bei annähernd gleichem Vakuum und bei Benutzung des gleichen Widerstandes zwischen A und C — darin, daß der Drahtschatten in der Röhre der Fig. 2 stets einige Millimeter breiter ist als in der der Fig. 1, was ja nach dem Obigen auch schon dann der Fall war, wenn

zwischen *A* und *C* überhaupt keine Verbindung bestand, so daß also auch die genannten Unterschiede durchaus im Sinne der obigen, auf elektrostatischer Grundlage beruhenden Darlegungen sprechen.

Zusammenfassung: Die Tatsache, daß bei einer Kathodenstrahlenröhre nach Art der Fig. 2 der Schatten des Drahtes *C*, welchen die von *A* ausgehenden Kathodenstrahlen entwerfen, ganz erheblich viel breiter ist, wenn man *B* als Anode nimmt, als dann, wenn *C* selbst als Anode dient, beweist nach obigem nicht bloß die elektrostatische Ablenkbarkeit, sondern auch die negative Ladung jener Strahlen.

Hamburg, Physikalisches Staatslaboratorium, im Juli 1920.

Über eine Methode zur direkten Bestimmung der Reichweite von α-Strahlen in festen Körpern.

Von **H. Rausch von Traubenberg.**

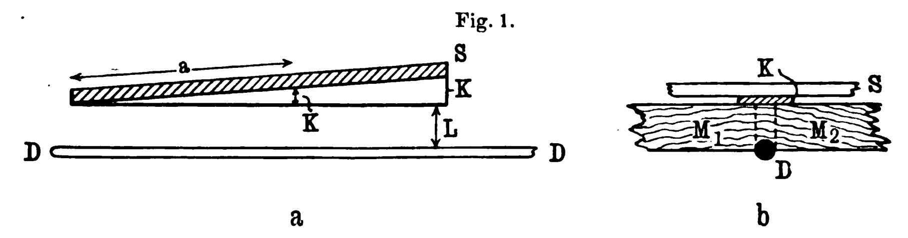
Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juli 1920.)

Bis jetzt war es nur möglich die volle Reichweite von α-Strahlen in Gasen und Flüssigkeiten[1]) zu messen. In Gasen z. B. dadurch, daß man die Zahl der Scintillationen in der Zeiteinheit als Funktion des Abstandes Strahlungsquelle-Sidotschirm bestimmte.

Bei festen Körpern[2]) wurde aus der beobachteten Verkürzung der Luftreichweite nach Einschaltung von Folien bekannter Dicke das Bremsvermögen bzw. das Luftäquivalent der betreffenden Substanz ermittelt. Dieses so bestimmte Luftäquivalent ergibt aber bei einer Extrapolation auf Dicken, welche der vollen Luftreichweite entsprechen würden, nicht mit Sicherheit die Reichweite der α-Strahlen in der Substanz, weil die Äquivalente selbst von der Geschwindigkeit der Strahlen abhängig sind und infolgedessen ein und dieselbe Folie, auf verschiedenen Stellen der Flugbahn eingeschaltet, nicht in gleicher Weise die Luftreichweite verkürzt.

Ich entschloß mich deswegen eine Methode auszuarbeiten, bei der das α-Teilchen möglichst seine ganze Bahn im festen Körper

Fig. 1.



selbst zurücklegte, wobei es besonders darauf ankam, daß das Ende der Reichweite in die feste Substanz selbst fiel.

Das Wesen der Methode sei an Hand der schematischen Fig. 1 a erläutert. D ist ein Draht von einigen Zentimetern Länge, der durch Aktivierung in Radiumemanation zu einer intensiven α-Strahlquelle (Ra C) gemacht worden war. Die α-Strahlen durchflogen zunächst die kleine Luftstrecke L (bei meinen Versuchen = 5,5 mm), fielen dann auf

[1]) W. Michl, Wien. Ber. **123** [2 a], 1965—1999, 1914.

[2]) Bei den sogenannten paleochroitischen Höfen bekommt man allerdings die volle Reichweite in gewissen festen Mineralien durch Umfärbung, doch kommt diese Methode für eine systematische Untersuchung nicht in Betracht.

einen Keil K (in der Figur übertrieben dick gezeichnet), der aus der zu untersuchenden Substanz durch mechanische Bearbeitung hergestellt wurde und gelangten schließlich auf den Sidotschirm S, dessen mit Zinksulfid belegte Seite direkt auf dem Keil auflag. Bis zu einer kritischen Keildicke K vermochten die α-Teilchen die Substanz zu durchfliegen, jenseits K bleiben sie stecken. Man sah also den Sidotschirm bei Betrachtung von oben bis zu einer Länge a aufleuchten. Die Länge a ließ sich mit Hilfe eines Greifzirkels sehr genau abmessen und nach Entfernen des Sidotschirmes auf dem Keil markieren. Die Keildicke wurde nun an dieser Stelle mit Hilfe eines Zeissschen Dickenmessers, der $1\,\mu = 10^{-4}$ cm direkt abzulesen gestattete (die Zehntel wurden geschätzt), ausgemessen und ergab so die Reichweite in der betreffenden Substanz.

Um die β-Strahlen, die eine störende Aufhellung des Gesichtsfeldes bewirken, magnetisch abzulenken, passierten die Strahlen auf der Luftstrecke L ein intensives Magnetfeld zwischen den Polschuhen $M_1 M_2$ (Fig. 1 b). Die Luftschicht verminderte die Reichweite in der festen Substanz um einen gewissen geringen Betrag; um die wirkliche Reichweite R zu erhalten, mußte diese „Luftkorrektion“ zu der kritischen Keildicke K hinzuaddiert werden. Da der gesamte Betrag dieser Luftkorrektion unter 10 Proz. der kritischen Keildicke lag, konnte die Korrektion ohne weiteres aus dem Luftäquivalent oder bequemer aus den im folgenden angegebenen Reichweite-Formeln berechnet werden. In der Tabelle (S. 271) ist die Luftkorrektion als „l“, die kritische Keildicke als K und die wahre Reichweite unter $R = K + l$ aufgeführt. Versuche, die ich mit kleineren Luftschichten ($= 1{,}5$ mm) anstellte, zeigten, daß die kritische Keildicke entsprechend zunahm; allerdings wurde die Messung dann durch die β-Strahlen, die nicht mehr genügend abgelenkt werden konnten, weniger genau. Einschluß der Apparatur ins Vakuum würde zwar die Luftkorrektion vermeiden, jedoch die ganze Versuchsanordnung in unnötiger Weise komplizierter machen. Die relative Genauigkeit war durchaus befriedigend, wie z. B. eine Meßreihe an Aluminium zeigt; dabei wurden zwei verschiedene Aluminiumkeile verwandt, Keil II unabhängig zweimal gemessen. Es ergaben sich die folgenden kritischen Keildicken:

Keil I . . . . $K = 37{,}8\,\mu$,
„ II . . . . $K_1 = 37{,}5\,\mu$,
„ II . . . . $K_2 = 37{,}3\,\mu$.

Im Mittel $37{,}5\,\mu$; vermehrt um eine Luftkorrektion $l = 3{,}1\,\mu$, entsprechend einer Luftstrecke von 5,5 mm, ergibt sich die Reich-

weite $R = 40{,}6\,\mu$. Bei einem anderen Versuch erhielt ich bei einer Luftschicht von 1,5 mm ($l = 0{,}86\,\mu$) als Reichweite $39{,}6\,\mu$.

Die Herstellung der Keile war je nach dem Material verschieden, weiche Metalle wie Lithium[1]), Blei, Zinn, Thallium wurden nur mit einer Walze keilförmig ausgewalzt. Harte Metalle, wie Nickel, zuerst gewalzt und dann mit feinem Schmirgelpapier bearbeitet, ebenso Platin, Gold, Aluminium und Cadmium. Die Herstellung war teilweise recht mühsam, da von manchen Materialien nur dickere Stücke zur Verfügung standen, die zuerst durch Umgießen und Hämmern zu dünnen Blechen vorgearbeitet werden mußten. Ständige Kontrolle mit dem Dickenmesser während der Bearbeitung sorgte für einen einigermaßen regelmäßigen Anstieg des Keiles im kritischen Gebiet. Die meisten Keile wurden auf einem Stanniolstreifen mit Klebwachs befestigt, der über dem Keil einen Schlitz von einigen Zentimetern Länge und etwa 1,5 mm Breite hatte. Auf einem Streifen von so geringer Breite machten sich Schleiffehler nur sehr wenig bemerkbar und die Trennungslinie zwischen hell und dunkel erschien bei Betrachtung durch die Lupe als gerade Linie. Damit die Trennung möglichst scharf wird, darf man den Keilwinkel nicht zu klein wählen, da Unregelmäßigkeiten und Reichweiteschwankungen eine genaue Einstellung auf die kritische Keildicke erschweren. Läßt man hingegen den Keil zu steil ansteigen, so wird die Messung relativ ungenau.

Es wurden z. B. bei einem Zinnkeil die folgenden Keildicken als Funktion der Keillänge erhalten:

Keillänge a cm	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Keildicke μ . .	20,2	24,0	24,6	26,7	29,6	30,9	32,6	37,5	42,9

Bei manchen anderen Keilen war der Anstieg weniger regelmäßig, die kritische Stelle trotzdem gut meßbar.

Soweit irgend angängig, wurden nur chemisch reine Materialien verwendet. In der folgenden Tabelle befinden sich in der Spalte Bemerkungen Angaben über die Reinheit bzw. Herkunft der benutzten Elemente. Bis jetzt habe ich nur Metalle untersucht, es steht aber nichts im Wege, das Verfahren auf Metallegierungen und auf chemische Verbindungen auszudehnen. Versuche nach dieser Richtung sind im Gange.

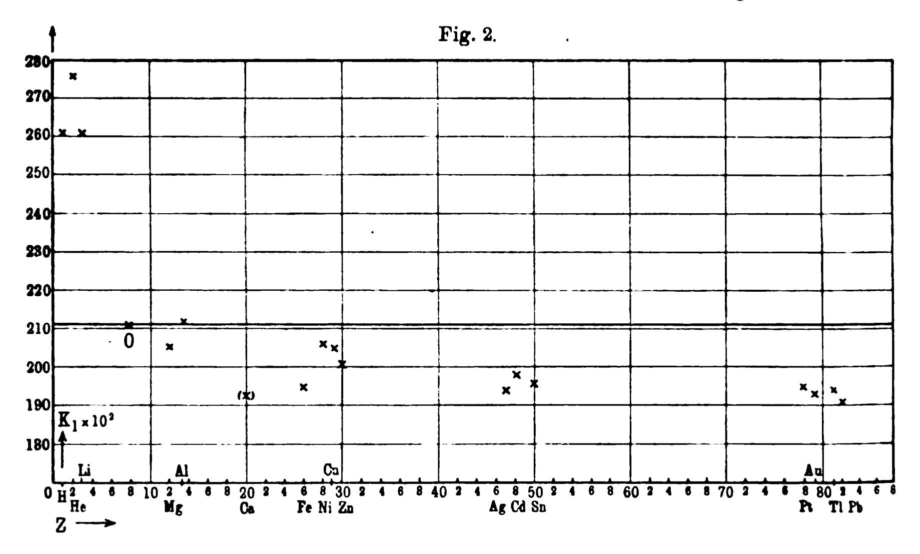
[1]) Lithium wurde während der Bearbeitung und Messung mit einer ganz dünnen Ölhaut überzogen, ebenso Thallium.



Element	Z	A	d	K	l	R beob. $= K + l$	R ber. Formel I	R ber. Formel II	R ber. Formel III	Bemerkungen	Beobachter
Wasserstoff	1	1,008	$8{,}49 \cdot 10^{-5}$ 15^0, 760	—	—	30,93 cm	24,9 cm	35,2 cm	(30,93 cm)	—	Taylor
Helium	2	4,00	$17{,}0 \cdot 10^{-5}$	—	—	32,5 cm	24,9 cm	24,7 cm	24,5 cm	—	"
Lithium	3	6,94	0,532	116,4 μ 121,2 μ	10,2 μ	129,1 μ	105 μ	96,8 μ	98,0 μ	Kahlbaum Merk	Tr.
Sauerstoff	8	16,00	$1{,}35 \cdot 10^{-3}$	—	—	6,26 cm	(6,26 cm)	(6,26)	6,14 cm	—	Taylor
Magnesium	12	24,32	1,75	53,2	4,6	57,8 μ	59,2 μ	59,1	58,0	pur	Tr.
Aluminium	13	27,1	2,70	37,5	3,1	40,6	40,6 μ	39,8	39,4	"	"
Calcium	20	40,07	1,54	72,0	6,8	78,8	86,9	86,9	85,5	99 Proz.	"
Eisen	26	55,84	7,78	17,2	1,5	18,7	20,3	19,6	19,4	pur	"
Nickel	28	58,68	8,65	17,0	1,4	18,4	18,7	18,3	18,2	"	"
Kupfer	29	63,57	8,90	16,9	1,4	18,3	18,9	18,1	18,0	"	"
Zink	30	65,37	7,16	21,0	1,8	22,8	22,9	22,9	22,8	"	"
Silber	47	107,9	10,5	17,7	1,5	19,2	20,9	19,5	19,6	"	"
Cadmium	48	112,4	8,65	22,3	1,9	24,2	25,8	24,0	24,1	"	"
Zinn	50	118,7	7,24	27,1	2,3	29,4	31,7	29,2	29,4	"	"
Platin	78	195,2	21,4	11,8	1,0	12,8	13,8	12,3	12,6	"	"
Gold	79	197,2	19,3	12,9	1,1	14,0	15,3	13,7	14,0	"	"
Thallium	81	204,0	11,9	21,5	1,8	23,3	25,4	22,6	23,1	Merk	"
Blei	82	207,2	11,4	22,3	1,8	24,1	26,6	23,7	24,3	pur	"

Es wurde nun versucht die experimentell erhaltenen Reichweiten (Tabelle, Spalte 7) nach einheitlichen Formeln darzustellen. Vorläufig fehlt noch, trotz hoffnungsvoller Ansätze von C. G. Darvin[1]), W. Flamm[2]), N. Bohr[3]) und anderen eine befriedigende Theorie über den Bremsvorgang von α-Strahlen in Materie, welche die Reichweiten exakt zu berechnen gestattet; doch kann man nach Bragg[4]) auf Grund seiner Untersuchungen über das Bremsvermögen die Reichweite für eine beliebige Substanz aus der bekannten Reichweite in einer Normalsubstanz mit einer gewissen Annäherung berechnen

Fig. 2.



nach folgender Regel: „Das Gewicht vom Einheitsquerschnitt irgend eines Materials, das notwendig ist, um die α-Strahlen vollständig abzubremsen, ist proportional der Quadratwurzel des Atomgewichtes[5])“. Als Formel geschrieben würde sich diese Beziehung ausdrücken:

$$R_s = \frac{\sqrt{A_s}}{d_s} \frac{d_N}{\sqrt{A_N}} \cdot R_N, \tag{I}$$

wobei R_s, A_s, d_s Reichweite, Atomgewicht und Dichte des Elementes, R_N, A_N, d_N die entsprechenden Größen der Normalsubstanz (z. B. Luft) bedeuten. Ich habe versucht meine Beobachtungen nach Formel (I) darzustellen, ich benutzte dabei als Normalsubstanz Sauerstoff, unter

1) Darvin, Phil. Mag. (6) **23**, 901, 1912.
2) L. Flamm, Elster-Geitel-Festschrift 1915.
3) N. Bohr, Phil. Mag. (6) **30**, 581, 1915.
4) W. H. Bragg, Studies in Radioactivity, London 1912.
5) Rutherford, Marx Handbuch der Radiologie 1914, S. 126.

Verwendung der von Taylor[1]) in diesem Gase gefundenen Reichweite von RaC α-Strahlen; $R_N = 6{,}26$ cm (bei 15° und 760 mm). In diesem Falle ergibt sich:

$$R_s = \frac{\sqrt{A_s}}{d_s} \cdot 2{,}11 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm} = \frac{\sqrt{A_s}}{d_s} \cdot K_1, \quad K_1 = \frac{R_s d_s}{\sqrt{A_s}} \qquad (\mathrm{I}')$$

In der Tabelle befinden sich in Spalte 8 die nach I′ berechneten Werte. In Fig. 2 ist K_1, welches aus meinen Beobachtungen berechnet wurde, als Funktion der Stellenzahl Z dargestellt. Wie man aus der Figur sieht, ist die Konstanz von K_1 nicht genügend erfüllt, vielmehr haben wir offenbar eine systematische Abweichung vom konstanten Wert, welcher vom Sauerstoff an mit zunehmender Stellenzahl immer mehr unterschritten wird (bis etwa 10 Proz.). Auffallend ist, daß die Werte für Wasserstoff, Helium und Lithium[2]) vollkommen aus dem Kurvenverlauf herausfallen.

Es war nun naheliegend, die Reichweite als Funktion nicht des Atomgewichts, sondern der Stellenzahl Z darzustellen.

$$R_s = \frac{\sqrt{Z_s}}{d_s} \cdot \frac{d_N}{\sqrt{Z_n}} R_N. \qquad (\mathrm{II})$$

Indem wir wieder Sauerstoff als Normalsubstanz zugrunde legen, erhalten wir

$$R_s = \frac{\sqrt{Z_s}}{d_s} \cdot 2{,}99 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm} = \frac{\sqrt{Z_s}}{d} \cdot K_2; \quad K_2 = \frac{R_s\, d_s}{\sqrt{Z_s}}. \qquad (\mathrm{II}')$$

Wie Fig. 3 zeigt, ist die systematische Abweichung der Elemente mit höherem Atomgewicht jetzt verschwunden. Wasserstoff, Helium und Lithium fallen jedoch noch immer heraus, und zwar ergibt Wasserstoff eine zu große, Helium und Lithium eine zu kleine berechnete Reichweite.

Ich habe deswegen versucht eine Formel aufzustellen, welche von Wasserstoff als Normalsubstanz ausgeht und auch die höchsten untersuchten Elemente gut anschließt. Ich bin so zur Aufstellung der Formel III gelangt. Zugrunde gelegt wurde der direkt von Taylor[3])

[1]) Taylor, Phil. Mag. (6) **26**, 402, 1913.

[2]) Das benutzte Lithium von Merck hatte einen Reinheitsgehalt von 98 Proz. und war mit Spuren von Natrium verunreinigt. Außer Lithium wurden noch mehrere Metalle im hiesigen Chemischen Laboratorium analysiert, wofür ich Herren Dr. Wienhaus, Dr. Remy und Dr. Jander meinen besten Dank ausspreche.

[3]) Taylor, l. c.

gemessene Wert der Reichweite in Wasserstoff $R_N = 30{,}9$ cm (bei 15^0 760 mm).

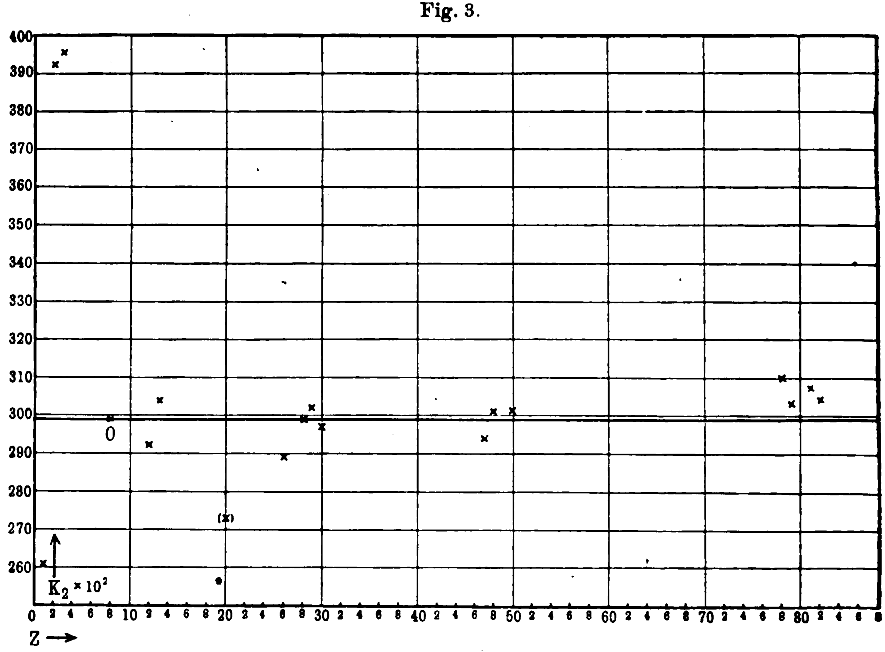
$$R_s = \frac{\sqrt[2]{A_s}}{d_s} \sqrt[3]{\frac{Z_s}{A_s}} \sqrt[3]{\frac{A_N}{Z_N}} \cdot \frac{d_N}{\sqrt[2]{A_N}} R_N . \qquad \text{(III)}$$

Für Wasserstoff vom Atomgewicht 1,008 ist $\sqrt[3]{\frac{Z_N}{A_N}} \frac{1}{\sqrt[2]{A_N}}$ sehr nahe $= 1$. Setzt man für die Normalsubstanz die Werte ein, so erhalten wir

$$R_s = \frac{\sqrt[2]{A_s}}{d_s} \sqrt[3]{\frac{Z_s}{A_s}} \cdot 2{,}61 \cdot 10^{-8}\,\text{cm} = \frac{\sqrt[2]{A_s}}{d_s} \sqrt[3]{\frac{Z_s}{d_s}} \cdot K_3; \; K_3 = \frac{R_s d_s}{\sqrt[2]{A_s} \sqrt[3]{\frac{Z_s}{A_s}}} \qquad \text{(III')}$$

Für Wasserstoff ist der Faktor $\frac{Z}{A} = 1{,}0$, für Helium sowie für eine Reihe von Elementen bis zum Calcium $= 0{,}5$. Vom Calcium

Fig. 3.

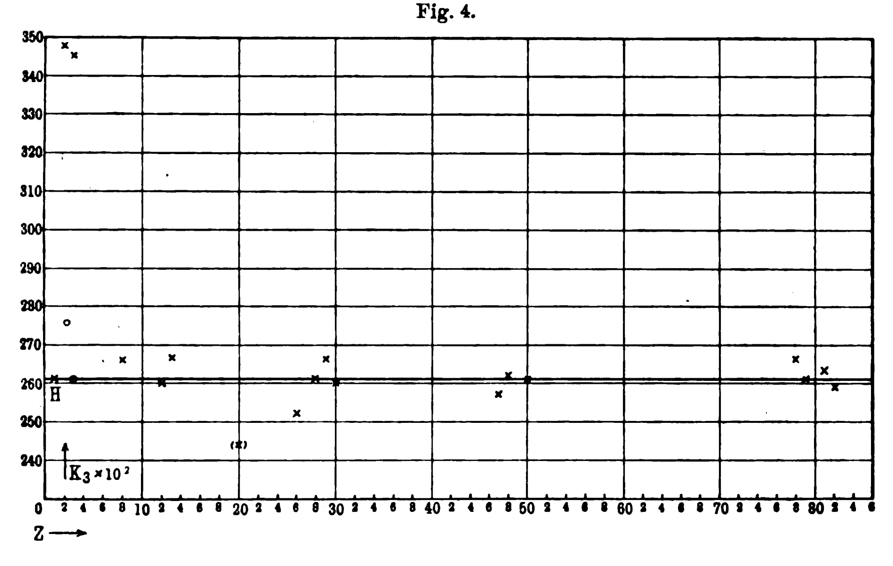


ab ist dieser Faktor durchweg kleiner als 0,5 und erreicht für Blei den Wert 0,396. Die dritten Wurzeln schwanken zwischen 0,794 und 0,734, also um 8 Proz. Da die erreichte Meßgenauigkeit wesentlich höher geschätzt werden kann, können wir den Faktor $\sqrt[3]{\frac{Z}{A}}$ nicht

für alle Elemente gleich setzen und in die Konstante einbeziehen, vielmehr müssen wir ihn als einen die speziellen Eigenschaften des Elementes (Atom) berücksichtigenden bewerten.

Fig. 4 läßt die geforderte Konstanz von K_3 in durchaus befriedigender Weise erkennen. Eine Anomalie aber zeigt sich auch jetzt noch für die Elemente Helium und Lithium. Bei Helium ist der Faktor $\frac{Z}{A} = 0{,}5$, $\sqrt[3]{\frac{Z}{A}} = 0{,}794$, bei Lithium 0,433 bzw. 0,756. Berechnet man unter Zugrundelegung dieser Werte die Reichweiten in diesen beiden Elementen nach Formel III, so findet man Reich-

Fig. 4.



weiten, die viel zu klein im Vergleich mit den beobachteten ausfallen. Die beobachteten und berechneten Werte kommen aber zu guter Übereinstimmung, wenn man bei Helium und Lithium ebenso wie beim Wasserstoff $\sqrt[3]{\frac{Z}{A}} = 1$ setzt. Die so berechneten Werte sind als Kreise in Fig. 4 eingetragen. Beim nächsten untersuchten Element Sauerstoff ($Z = 8$) ist der Faktor, wie es III verlangt, $= {}^1/_2$.

Da sämtliche Reichweite-Formeln bei den ersten Elementen des periodischen Systems Anomalien zeigen, wäre es von großer Wichtigkeit, festzustellen, ob die regelmäßige in den Formeln zum Ausdruck kommende Beziehung zwischen Reichweite, Dichte, Atomgewicht bzw. Stellenzahl schon bei Elementen mit niedrigerem Atomgewicht als Sauerstoff einsetzt. Leider aber war es mir bei dieser Unter-

suchung noch nicht möglich, metallisches Beryllium ($Z = 4$) zu erhalten.

Ohne eine umfassende Theorie ist es durchaus verfrüht, über das beobachtete anormale Verhalten der ersten Elemente im periodischen System eingehendere Erklärungsversuche zu entwickeln. Ich möchte hier nur erwähnen, daß, falls man Struktureigenschaften des Atomkernes mit zur Erklärung einer definierten Reichweite heranziehen will, und den Geschwindigkeitsverlust der α-Teilchen nicht lediglich auf Kosten der Ionisierungsarbeit bzw. Strahlungsanregung der Kompensationselektronen setzen will, man sich die Kerne der leichtesten Elemente (vielleicht ohne Bindungselektronen) als besonders einfach und räumlich klein aufgebaut denken könnte. Aber auch nach einer anderen Richtung scheint mir die Keilmethode aussichtsvolle Wege zu eröffnen, indem man sehr einfach das Auftreten von sekundären, durch Stoß der primären ausgelösten α-Strahlen, jenseits der Reichweite der Primärstrahlung beobachten kann. Es ist mir mehrfach gelungen „H"-Strahlen jenseits der kritischen Keildicke zu beobachten, deren nähere Entstehungsbedingungen (okkludierter Wasserstoff oder Zertrümmerungsprodukte getroffener Keilatome [1]) Gegenstand einer weiteren Untersuchung bilden sollen.

Auch die Beobachtung von sekundären α-Strahlen (mit einer positiven Ladung), die nach Darvin [2]) und Rutherford [3]) bei den leichteren Elementen bei Sauerstoff eine größere Reichweite als die primären α-Strahlen besitzen müßten, läßt sich eventuell mit der Keilmethode erfolgreich in Angriff nehmen. Bei Lithium beobachtete ich jenseits der kritischen Reichweite außer „H"-Strahlen sehr lichtschwache verwaschene Scintillationen, die vielleicht in angestoßenen Lithiumatomen ihre Ursache haben; es ist allerdings auch möglich, daß sie auf sehr weiche Röntgenstrahlen, durch α-Strahlen angeregt, zurückzuführen sind.

Herren Prof. Tammann, Windaus und Wiechert, sowie den Herren Dr. Wienhaus und Remy möchte ich für die freundliche Überlassung von Metallen, und Herrn Prof. Pohl für die Überlassung eines Radiumpräparates meinen besten Dank aussprechen.

Göttingen, Physikal. Institut, Juli 1920.

---

1) Rutherford, Phil. Mag. (6) **37**, 544, 1919.
2) Darvin, ebenda (6) **27**, 499, 1914.
3) Rutherford, l. c. S. 571.

Ein Röhrensender als Normaltonskala[1]).

Von **E. Grüneisen** und **E. Merkel.**

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juli 1920.)

1. Röhrensenderanordnungen können bekanntlich bei hinreichend großer Kapazität und Selbstinduktion zur Erzeugung langsamer, im Telephon hörbarer elektrischer Wechselströme benutzt werden. Der große Vorzug dieser Schallquellen gegenüber früher gebräuchlichen besteht in der bequemen kontinuierlichen Einstellbarkeit beliebiger Frequenzen und in der bei gegebener Frequenz konstanten Intensität. Als lästiger Nachteil steht dem gegenüber die im allgemeinen vorhandene, wenn auch geringe Abhängigkeit der Frequenz von Heizstromstärke, Anodenspannung und Röhrentyp. Auch die Temperatur von Spule und Kondensator kann von Einfluß sein. Wir haben nun eingehend untersucht, ob und unter welchen Bedingungen ein Röhrensender so konstante und jederzeit reproduzierbare Frequenzen besitzt, daß er als Normaltonskala dienen kann. Der Vorteil einer solchen kontinuierlich veränderlichen Skala gegenüber diskreten Stimmgabeltönen bei der Bestimmung beliebiger Tonhöhen ist offenbar. Man lese z. B. in älteren Arbeiten nach, welche Mühe die Autoren auf die genaue Bestimmung beliebiger akustischer Frequenzen verwenden mußten.

Apparatur.

2. Der Röhrensender, mit dem wir zu sehr befriedigenden Ergebnissen gekommen sind, war in bekannter Weise (Fig. 1) zusammengesetzt[2]). Er enthält folgende Apparate: als Induktivität L eine bifilar aus Litze gewickelte Normalspule der Wechselinduktion, deren beide Wicklungen in Reihe geschaltet waren, — als Kapazität C einen Glimmerkondensator (S. & H. Nr. 742615) mit drei Dekaden und Kurbelschaltern, Gesamtkapazität 1 μF, parallel dazu einen geeichten Luftdrehkondensator[3]) mit fein einstellbarem Zeiger und guter Kreisteilung und einen kleinen Regulierkondensator, dessen Zweck erst in § 6 erläutert werden wird, — als Glühkathodenröhre eine Senderöhre (System

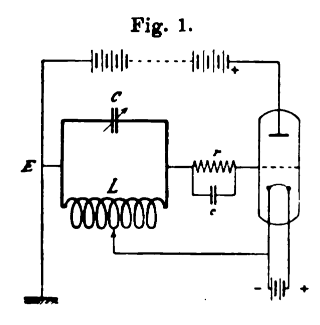
[1]) Vorgeführt in der Sitzung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 2. Juli 1920.

[2]) Vgl. z. B. J. Herweg, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 572, 1919.

[3]) H. Scher ng und R. Schmidt, ZS. f. Instrkde. **32**, 253, 1912.

Telefunken RS 5 C IIb oder Auer) oder eine Verstärkerröhre (Telefunkentype E. V. E. 173), — als Anodenspannung eine Hochspannungsakkumulatorenbatterie bis zu 300 Volt, — als Heizspannung eine Batterie von 8 bis 10 Volt, außerdem einen Regulierwiderstand und ein Präzisionsamperemeter für den Heizstrom. Bei Punkt *E*, der mit der äußeren Hülle des Drehkondensators verbunden war, wurde geerdet. In die Verbindungsleitung zwischen Gitter und Schwingungskreis wurde ein Silitwiderstand *r* von 20000 Ω mit parallel liegender Kapazität *c* von 0,5 μF eingeschaltet, wodurch die Schwingungsdauer des Kreises von den Betriebsverhältnissen der Röhre unabhängiger wurde. Durch wahlweises Einsetzen dreier Wechselinduktionsnormalen von 10^8, 10^7 und 10^6 cm (für jede Wicklung) in den gleichen Sender wurden drei Kreise I, II und III gebildet, die für folgende Bereiche der Schwingungszahl *n* brauchbar sind:

Fig. 1.



I. 700 bis 1700 sec^{-1}; II. 1600 bis 8600 sec^{-1}; III. 6000 bis 46000 sec^{-1}.

Schwebungsmethode.

3. Um den Einfluß verschiedener Betriebsverhältnisse der Röhre auf die Frequenz festzustellen, sowie zur Eichung der Tonskala, benutzten wir eine zweite konstante Schallquelle, den „Vergleichskreis", der mit dem eben beschriebenen „Normalkreis" Schwebungen gibt. Als Vergleichskreis diente ein in hinreichender Entfernung aufgestellter zweiter Röhrensender, der ebenso zusammengesetzt war wie der erste, jedoch statt des Kurbelkondensators einen ungeeichten Stöpselkondensator von S. & H. besaß.

Zur Beobachtung geeigneter Schwebungen zwischen beiden Kreisen wurden zwei Spulen, deren jede mit einem der Kreise lose gekoppelt war, in Reihe an einen Niederfrequenz-Lautverstärker (drei Lampen) mit Schuchhardtschem Telephon (50 Ω Gleichstromwiderstand) angeschlossen. Der Lautverstärker hat bekanntlich die für unsere Zwecke sehr vorteilhafte Eigenschaft, bei Überlagerung zweier Wechselströme nicht nur eine große Menge von Oberschwingungen, sondern auch deren Differenztöne herauszuarbeiten[1]). Nach Helmholtz müssen

[1]) Über die Entstehung der Kombinationsschwingungen im Lautverstärker vgl. M. Wien, Jahrb. d. drahtl. Telegr. **14**, 608, 1919.



aber zwischen solchen Differenztönen, wenn sie auf hinreichend mannigfaltige Weise gebildet werden, Schwebungen entstehen, und man kann mittels dieser Schwebungen zwei Klänge auch dann leicht gegenseitig abstimmen, wenn das Verhältnis der Frequenzen nicht eine ganze Zahl ist, sondern ein Bruch.

Über die Entstehung dieser Schwebungen sei an folgendes erinnert[1]). Stehen die Grundfrequenzen ω_1 und ω_2[2]) beider Kreise nahezu im Verhältnis zweier ganzer Zahlen ohne gemeinsamen Teiler, p und q, ist also nahezu

$$\omega_1 : \omega_2 = p : q, \tag{1}$$

so entstehen die schwebungsfähigen mit Lautverstärker hörbaren Differenztöne von Grund- oder Oberschwingungen auf folgende beide Weisen:

$$\nu_1 = \pm(\omega_1 q_1 - \omega_2 p_1), \tag{2a}$$

$$\nu_2 = \mp(\omega_1 q_2 - \omega_2 p_2), \tag{2b}$$

wobei p_1, p_2, q_1, q_2 die Reihe der ganzen Zahlen durchlaufen können, aber folgende Bedingungen zu erfüllen haben:

$$p_1 + p_2 = mp \qquad q_1 + q_2 = mq \qquad (m = 1, 2, 3 \ldots). \tag{3}$$

Von den beiden Vorzeichen gilt dasjenige, welches ν_1 ν_2 positiv macht. Je zwei nach (3) zusammengehörige Differenztöne der Reihen (2a) und (2b) werden gleich, wenn die Proportion (1) erfüllt ist, denn dann ist $\nu_1 - \nu_2 = m(\omega_1 q - \omega_2 p) = 0$. Im folgenden beschränken wir uns auf den Fall $m = 1$, durch den unsere Beobachtungen sämtlich dargestellt werden. Demnach sind p_1 und $p_2 < p$, q_1 und $q_2 < q$.

Veränderung einer der Frequenzen ω_1 oder ω_2 läßt die schwebungsfähigen Differenztöne in entgegengesetzter Richtung wandern. Ändert sich ω_1 bzw. ω_2 um $\pm 2\pi$, so entsteht eine Differenz der beiden Differenztonfrequenzen von $2\pi q$ bzw. $2\pi p$, derzufolge q bzw. p Schwebungen sec hörbar werden, unabhängig von den Zahlenwerten $p_1 q_1 p_2 q_2$, d. h. von der Entstehungsweise und Tonhöhe der Differenztöne. Demnach entspricht eine Schwebung sec einer relativen Frequenzänderung von ω_1 bzw. ω_2 um $\frac{2\pi}{\omega_1 q}$ bzw. $\frac{2\pi}{\omega_2 p}$, welche beiden Bruchteile nach Voraussetzung (1) nahe gleich sind. Die Schwebungsmethode für den Frequenzvergleich zweier Schwingungskreise ist also um so empfindlicher, je größer das Produkt $\omega_1 q = \omega_2 p$ ist. Auch

[1]) H. v. Helmholtz, Lehre von den Tonempfindungen, Beilage XVI.

[2]) Wir benutzen in dieser Arbeit meist die Kreisfrequenz $\omega = 2\pi n$.

Tabelle 1.

Relative Eichung des Normalkreises I mit 10^8 cm-Spule; Frequenz des Vergleichskreises $\omega_2 = 4\,\omega_0$.

1920	Röhre	J_h	V_a	t_{Spule}	$\omega_1 = {}^2/_5\,\omega_0$	${}^4/_9\,\omega_0$	${}^1/_2\,\omega_0$	${}^3/_5\,\omega_0$	${}^2/_3\,\omega_0$	${}^3/_4\,\omega_0$	${}^4/_5\,\omega_0$	${}^6/_7\,\omega_0$	${}^8/_9\,\omega_0$	ω_0
		Betriebsverhältnisse			Einstellungen des Glimmerkondensators (in μF) und des Luftdrehkondensators (in Sk.-T.) im Normalkreis für verschiedene Frequenzen ω_1									
		A	V	°C	**0,110**	0,085	0,063	0,037	0,026	0,016	0,012	0,007	0,005	**0,000** μF
Mai									Skalen-Teile					
4.	Telef.	2,20	160	18,0	**65,5**	86,8	76,5	100,8	95,5	104,0	76,3	108,6	114,1	**77,0**
5.	"	2,20	106	17,4	**65,5**	86,7	76,6	100,9	95,4	$103,9_5$	76,3	$108,6_5$	$114,1_5$	**77,0**
5.	Auer 1097	2,50	160	17,6	**65,5**	87,5	$77,2_5$	$101,1_5$	95,5	104,0	76,4	$108,6_5$	$114,1_5$	**77,0**
6.	Verstärker	0,54	109	17,2	**65,5**	86,0	75,8	99,8	94,5	103,3	76,0	108,3	114,0	**77,0**
6.	Telef.	2,20	163	17,4	**65,5**	86,9	76,5	101,0	95,4	104,0	76,3	108,6	114,1	**77,0**
10.	Auer 1097	2,50	160	17,6	**65,5**	87,9	77,5	$101,0_5$	95,5	104,0	76,3	$108,6_5$	114,1	**77,0**
22.	Verstärker	0,54	108	$18,6_5$	**65,5**	86,9	76,0	99,8	94,7	103,4	76,0	$108,2_5$	114,0	**77,0**
31.	Telef.	2,20	160	21,3	**65,5**	88,5	77,3	101,0	95,4	104,0	76,6	108,4	114,1	**77,0**
Mittel[1])				$18,2_2$	**65,5**	87,4	76,9	$100,9_8$	$95,4_5$	104,0	$76,3_7$	$108,5_9$	$114,1_2$	**77,0**
0,1 Skalen-Teile entsprechen einer Änderung $\frac{\Delta\,\omega_1}{\omega_1}\cdot 10^4$					$0,0_5$	$0,0_7$	$0,0_8$	$0,1_2$	$0,1_5$	$0,1_8$	$0,2_2$	$0,2_4$	$0,2_7$	$0,3_4$
Schwebungen zwischen Normal- und Vergleichskreis werden gehört auf der Frequenz					${}^2/_5\,\omega_0$	${}^4/_9\,\omega_0$	${}^1/_2\,\omega_0$	${}^1/_5\,\omega_0$	${}^2/_3\,\omega_0$	${}^1/_4\,\omega_0$	${}^4/_5\,\omega_0$	${}^2/_7\,\omega_0$	${}^4/_9\,\omega_0$	ω_0

[1]) **Unter Ausschluß der Versuche mit der Verstärkerröhre.**

Tabelle 2.

Relative Eichung des Normalkreises II mit 10^7 cm-Spule; Frequenz des Vergleichskreises $\omega_2 = 3\,\omega_0$.

Betriebsverhältnisse					Einstellungen des Glimmerkondensators (in μF) und des Luftdrehkondensators (in Sk.-T.) im Normalkreis für verschiedene Frequenzen ω_1													
1920	Röhre	J_h	V_a	t_{Spule}	$\omega_1={}^9/_{11}\omega_0$	$^{19}/_{13}\omega_0$	ω_0	$^3/_2\omega_0$	$2\,\omega_0$	$^{27}/_{13}\omega_0$	$^9/_4\,\omega_0$	$^5/_2\,\omega_0$	$3\,\omega_0$	$^{13}/_4\,\omega_0$	$^7/_2\,\omega_0$	$4\,\omega_0$	$^{21}/_5\,\omega_0$	$^9/_2\,\omega_0$
		A	V	^{0}C	0,250	0,194	0,164	0,068	0,034	**0,031**	0,025	0,018	0,011	0,007	0,004	0,001	0,000	**0,000** μF
Mai					Skalen-Teile													
4.	Telef.	2,20	160	18,2	42,4	108,4	100,5	73,0	$105,4_5$	**101,8**	$89,3_5$	115,8	29,3	$84,4_5$	143,9	129,5	121,1	**32,0**
5.	"	2,19	160	$17,2_5$	43,3	8,5	100,7	72,8	105,4	**101,8**	$89,2_5$	$115,7_5$	29,4	$84,4_5$	143,9	129,5	121,1	**32,0**
5.	Auer 1097	2,50	159	$17,9_5$	44,0	8,5	100,0	73,0	$105,3_5$	**101,8**	$89,2_5$	115,8	29,4	84,5	$143,9_5$	$129,5_5$	121,1	**32,0**
6.	Verstärker	0,54	110	17,5	[1])	[1])	[1])	73,2	105,5	**101,8**	$89,2_5$	115,8	29,4	84,3	143,9	$129,5_5$	121,1	**32,0**
7.	Telef.	2,20	160	17,2	44,5	9,1	100,8	72,9	105,5	**101,8**	89,3	115,8	$29,2_5$	84,3	$143,9_5$	129,5	121,1	**32,0**
10.	Auer 1097	2,50	160	17,6	44,0	8,2	99,5	72,9	$105,3_5$	**101,8**	$89,2_5$	115,8	$29,3_5$	84,4	144,0	129,5	121,1	**32,0**
29.	Telef.	2,20	160	$21,2_5$	39,8	8,0	99,0	73,1	105,4	**101,8**	89,3	115,7	$29,5_5$	$84,2_5$	143,8	129,5	121,1	**32,0**
Mittel [2])				$18,2_4$	43,0	108,5	100,1	73,0	105,4	**101,8**	$89,2_8$	$115,7_8$	$29,3_8$	$84,8_9$	$143,9_2$	$129,5_1$	121,1	**32,0**
0,1 Skalen-Teile entsprechen einer Änderung $\frac{\varDelta\,\omega_1}{\omega_1}\cdot 10^4$.					$0,0_3$	$0,0_3$	$0,0_4$	$0,0_9$	$0,1_6$	$0,1_7$	$0,2_1$	$0,2_6$	$0,3_5$	$0,4_4$	$0,4_8$	$0,6_6$	$0,7_2$	$0,8_1$
* Schwebungen zwischen Normal- und Vergleichskreis werden gehört auf der Frequenz					$^3/_{11}\,\omega_0$	$^3/_{13}\,\omega_0$	ω_0	$^3/_2\,\omega_0$	ω_0	$^3/_{13}\,\omega_0$	$^3/_4\,\omega_0$	$^1/_2\,\omega_0$	$3\,\omega_0$	$^1/_4\,\omega_0$	$^1/_2\,\omega_0$	ω_0	$^3/_5\,\omega_0$	$^3/_2\,\omega_0$

[1]) Schwingungen setzen aus. — [2]) Unter Ausschluß der Versuche mit der Verstärkerröhre.

Tabelle 3.

Relative Eichung des Normalkreises III mit 10^6 cm-Spule; Frequenz des Vergleichskreises $\omega_2 = 2\,\omega_0$.

Betriebsverhältnisse					Einstellungen des Glimmerkondensators (in μF) und des Luftdrehkondensators (in Sk.-T.) im Normalkreis für verschiedene Frequenzen ω_1											
1920	Röhre	J_h	V_a	t_{Spule}	$\omega_1 = 3\,\omega_0$	$4\,\omega_0$	$5\,\omega_0$	$7\,\omega_0$	$9\,\omega_0$	$11\,\omega_0$	$13\,\omega_0$	$15\,\omega_0$	$17\,\omega_0$	$19\,\omega_0$	$21\,\omega_0$	$23\,\omega_0$
		A	V	°C	0,175	0,097	**0,061**	0,028	0,016	0,009	0,005	0,003	0,002	0,000	0,000	**0,000** μF
					Skalen-Teile											
28. April	Telef.	2,20	159	16,9	119,7	91,2	**85,0**	$162,0_5$	98,1	109,9	132,9	110,6	72,2	129,7	$72,9_5$	**$29,8_5$**
30. „	„	2,20	154	16,5	119,7	91,2	**85,0**	162,0	$98,0_5$	$109,8_5$	132,9	$110,5_5$	$72,1_5$	129,7	$72,9_5$	**$29,8_5$**
4. Mai	„	2,20	160	18,1	118,9	91,2	**85,0**	162,0	98,0	109,8	132,9	$110,4_5$	$72,1_5$	$129,7_5$	72,9	**$29,8_5$**
5. „	„	2,20	106	17,4	[1]	91,3	**85,0**	162,0	$98,0_5$	109,8	$132,8_5$	$110,5_5$	$72,1_5$	129,7	72,9	**$29,8_5$**
5. „	Auer 1097	2,50	160	17,7	[1]	91,5	**85,0**	162,0	$98,0_5$	109,8	132,9	$110,5_5$	$72,1_5$	129,7	72,9	**$29,8_5$**
6. „	Verstärker	0,54	110	$17,1_5$	[1]	[1]	**85,0**	162,0	$98,0_5$	109,8	$132,8_5$	$110,5_5$	$72,1_5$	$129,7_5$	72,9	**$29,8_5$**
6. „	Telef.	2,20	163	17,4	118,4	91,1	**85,0**	$161,9_5$	$98,0_5$	109,8	132,9	$110,5_5$	$72,1_5$	$129,7_5$	72,9	**$29,8_5$**
10. „	Auer 1097	2,50	160	17,9	[1]	91,7	**85,0**	$161,9_5$	$98,0_5$	109,8	132,9	$110,5_5$	$72,1_5$	129,7	$72,9_5$	**$29,8_5$**
29. „	Telef.	2,20	160	$21,2_5$	117,2	$91,7_5$	**85,0**	161,8	97,9	109,4	132,6	110,4	72,1	129,6	72,9	**$29,8_5$**
31. „	„	2,20	160	21,2	117,0	91,6	**85,0**	161,8	$97,9_5$	$109,4_5$	$132,6_5$	$110,3_5$	72,1	$129,6_5$	72,9	**$29,8_5$**
Mittel[2]				$18,2_6$	118,5	91,4	**85,0**	$161,9_5$	$98,0_2$	$109,7_3$	$132,8_3$	$110,5_1$	$72,1_4$	$129,6_9$	$72,9_2$	**$29,8_5$**
0,1 Skalen-Teile entsprechen einer Änderung $\frac{\Delta\omega_1}{\omega_1} \cdot 10^4$					$0,0_4$	$0,0_7$	$0,1_1$	$0,2_3$	$0,3_6$	$0,5_3$	$0,7_8$	1,0	1,3	1,6	2,0	2,2
Schwebungen zwischen Normal- und Vergleichskreis werden gehört auf der Frequenz					ω_0	$2\,\omega_0$	ω_0	ω_0	ω_0	ω_0	ω_0	ω_0	ω_0	ω_0	ω_0	ω_0

[1]) Schwingungen setzen aus. — [2]) Unter Ausschluß des Versuches mit der Verstärkerröhre.

bei niederen Frequenzen läßt sich die Schwebungsmethode durch große Werte von p und q recht empfindlich machen.

Tatsächlich nimmt nun das Ohr nicht alle theoretisch möglichen, miteinander schwebenden Differenztöne wahr, sondern im allgemeinen nur die von niedrigster Frequenz, weil die übrigen zu diesen harmonische Obertöne sind und synchrone Schwebungen geben. Die tiefsten Differenztöne haben aber die Frequenzen $\frac{\omega_1}{p} = \frac{\omega_2}{q}$.

In Tab. 1 bis 3 finden sich Beispiele solcher nach der Schwebungsmethode gemachten Abgleichungen zwischen einem konstant gehaltenen Vergleichskreis und dem veränderlichen Normalkreis. Über der Tabelle steht die Frequenz ω_2 des Vergleichskreises, bezogen auf eine Grundfrequenz ω_0, im Kopf der Tabelle stehen die ebenso bezogenen Frequenzen ω_1 des Normalkreises bei den Kondensatoreinstellungen der Tabelle. Die am Glimmerkondensator eingestellten Beträge sind in μF am oberen Ende jeder Spalte verzeichnet, die darunter stehenden Zahlen bedeuten die am Luftkondensator abgelesenen Skalenteile. Am Schluß der Tabelle sind die Frequenzen angegeben, auf denen Schwebungen beobachtet wurden. Man überzeugt sich leicht, daß diese übereinstimmen mit den nach der obigen Vorschrift berechneten. (Vgl. das Beispiel in § 4.) Daß auch die harmonischen Obertöne des tiefsten Differenztones gebildet werden, stellten wir an folgendem Beispiel fest.

Kreis I und II wurden auf nahe $\omega = 10000$ und 42000 eingestellt. Dann hörte man Schwebungen des durch Übereinanderlagerung beider Schwingungen im L.-V. erzeugten Telephonklangs mit den leise angeschlagenen Stimmgabeln $\omega = 2000$, 4000, 6000, 8000, 12000, während der Kreis 10000 allein keine Schwebungen mit den Gabeln gab.

Konstanz der Frequenzen während kurzer Zeiträume.

4. In Übereinstimmung mit anderen Autoren fanden wir zunächst, daß für die Erzielung konstanter Frequenzen die Vermeidung von Eisen in der Selbstinduktion wesentlich ist. Ferner erwies sich der Einfluß der Heizstromstärke der Glühelektrode als sehr gering, wenn man mit der Stromstärke hinreichend unter der auf der Röhre verzeichneten Normalstromstärke bleibt, also z. B. statt 3 A nur 2,0 bis 2,4 A wählt. Durch Einschalten der Kombination $r \| c$ (Fig. 1), die gewissermaßen als Ventil wirkt, indem sie ein zu starkes Anwachsen des Gitterstromes hindert, wird der Bereich, in dem die Heizstromstärke einflußlos ist, wesentlich erweitert (vgl. Tab. 4).



Tabelle 4.

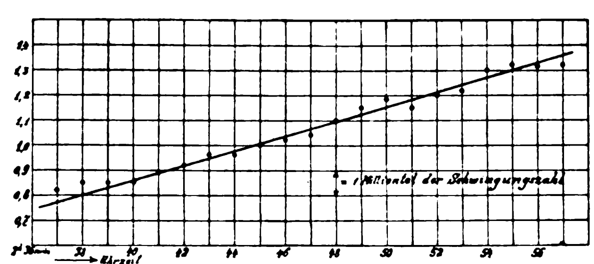
$\Delta\omega/\omega$ bei Steigerung des Heizstromes von 2,0 auf 2,8 A.

Spule	$r = 20000\,\Omega$ $c = 0{,}5\,\mu F$	Ohne Widerstand und Kondensator
10^8	$3{,}9 . 10^{-4}$	$124 . 10^{-4}$
10^7	$4{,}5 . 10^{-4}$	$21 . 10^{-4}$

Der Einfluß der Anodenspannung ist sehr gering, wenn man sich mit der Heizstromstärke in dem oben charakterisierten zulässigen Bereich hält. Nach jedem Neueinschalten der Heizbatterie pflegt die Frequenz sehr rasch innerhalb der von uns geforderten Grenzen ihren endgültigen Wert anzunehmen, so daß der Normalkreis sofort gebraucht werden kann.

Herweg[1]) berichtet, daß die Frequenz seines Senders während einiger Minuten auf 1 Milliontel konstant bleibt. Bei sorgfältiger Konstanthaltung der Betriebsverhältnisse (Heizstrom, Anodenspannung)

Fig. 2.



und bei Konstanthaltung der Temperatur von Spulen und Kondensatoren leistet unser Sender wohl dasselbe. In der Regel haben wir infolge des nicht unerheblichen Temperaturkoeffizienten der Spulenkapazität (vgl. § 5) von etwa 1 Prom. pro Grad ein gleichmäßiges Wandern beobachtet, wie es Fig. 2 zeigt. Hier ist als Abszisse die Zeit, als Ordinate die mit der Stoppuhr gezählte Schwebungszahl/sec zwischen Normal- und Vergleichskreis aufgetragen. Dies Tempo ändert sich so gleichmäßig mit der Zeit, daß die Abweichungen der beobachteten Schwebungszahl von der linear interpolierten während 20 Minuten noch nicht 1 Milliontel der Frequenz eines Kreises ausmachen.

In dem Beispiel der Fig. 2 betrug die Frequenz des Normalkreises (Spule 10^6 cm) etwa $\omega_1 = 287\,500$ ($n = 45\,800\,\mathrm{sec}^{-1}$), die des

1) l. c.

Vergleichskreises $\omega_2 = 25000$ ($n = 4000\ \mathrm{sec}^{-1}$), so daß nahezu $\omega_1 : \omega_2 = p : q = 23 : 2$. Schwebungen entstanden daher auf der Frequenz $25000/2$ zwischen den beiden tiefsten Differenztönen

$$1\,\omega_1 - 11\,\omega_2 \approx 12500 \text{ und } -1\,\omega_1 + 12\,\omega_2 \approx 12500.$$

Jede andere Wahl der Zahlen $p_1 p_2 q_1 q_2$ ergibt eine harmonische Oberschwingung von 12500. Nach § 3 entspricht eine Schwebung/sec einem Frequenzunterschied von $\frac{2\pi}{2 \times 287500} = 1{,}1/100000$.

Modifikation der Thomsonschen Formel.

5. Zur Darstellung der Frequenz als Funktion der Kapazität und Selbstinduktion eignet sich bei unserem Normalkreise die Thomsonsche Formel innerhalb weiter Grenzen, wenn man eine im wesentlichen der Spulenkapazität entsprechende, aber auch von den Betriebsverhältnissen abhängige Konstante k zur Kondensatorkapazität C hinzufügt, also schreibt:

$$\omega = \frac{1}{\sqrt{(C+k)L}}.$$

Um zunächst die Abhängigkeit von C zu prüfen, ist es bequemer, ω auf ω_0 (vgl. § 3) zu beziehen und zu schreiben:

$$\frac{\omega}{\omega_0} = \frac{1}{\sqrt{(C+k)\Lambda}}, \quad \Lambda = L\omega_0^2. \tag{4}$$

Berechnet man die unbekannten, als konstant angenommenen Größen k und Λ aus einer großen Zahl von beobachteten Wertepaaren ω/ω_0, C nach der Methode der kleinsten Quadrate, so erhält man Werte, mittels deren ω/ω_0 rückwärts für den ganzen Tonbereich des Kreises aus der Einstellung der Kondensatoren C auf einige Zehntausendstel genau berechnet werden kann. Nun zeigte sich aber bei der Wiederholung solcher relativen Eichungen des Normalkreises unter verschiedenen Bedingungen — z. B. bei verschiedenen Temperaturen, mit verschiedenen Röhren, Heizstromstärken usw. — die Konstante k von diesen Faktoren abhängig. So hat z. B. k für alle drei Spulen einen Temperaturkoeffizienten von 1 Prom. pro Grad. Ferner gab das Auswechseln einer Telefunkensenderöhre gegen eine Auersenderöhre eine Änderung Δk, welche aus Tab. 5 zu ersehen ist. In geringerem Grade schien auch Λ von den genannten Bedingungen abhängig zu sein, jedenfalls schien durch diese Einflüsse die bequeme Anwendbarkeit des Kreises als Normalskala in Frage gestellt. Man hätte für

jede Temperatur und Röhre mit anderen Konstanten des Kreises rechnen müssen. Indessen gelang es, durch einen einfachen Kunstgriff den genannten Nachteil zu beheben und den Tonsender auf

Tabelle 5.

Kreis	k $10^{-6}\mu$F	Δk $10^{-6}\mu$F
I (10^8 cm) . . .	19 792	— 17
II (10^7 cm) . . .	8 101	— 4,2
III (10^6 cm) . . .	2 627	— 2,4

einen bestimmten, von jenen Einflüssen praktisch unabhängigen Normalzustand einzustellen.

Normalzustand des Senders.

6. Legt man parallel zu C einen Zusatzkondensator von kleiner, stetig veränderlicher Kapazität, der aber nicht geeicht zu sein braucht, vergrößert man also absichtlich die mit k bezeichnete Größe, so läßt sich dieser Zusatzkondensator für jede Temperatur und jede Röhre so einregulieren, daß die Zuordnung der Frequenzen zu den Einstellungen des Glimmer- und Luftdrehkondensators praktisch dieselbe bleibt, oder mit anderen Worten, daß eine etwa eingetretene Änderung der Spulenkapazität usw. durch eine Änderung des Zusatzkondensators gerade kompensiert, k also praktisch unabhängig von den Betriebsverhältnissen des Kreises wird. Als Beweis hierfür sind die Versuche der Tab. 1 bis 3 anzusehen. Jede Querreihe entspricht einem Versuch, für den das Datum und die Betriebsverhältnisse (Röhre, Heizstrom J_h, Anodenspannung V_a, Temperatur der Spule t) in den ersten Spalten angegeben sind, rechts vom Doppelstrich die Kondensatoreinstellungen, welche zu den im Kopf der Tabelle angegebenen Frequenzen gehören. Die Übereinstimmung der Einstellungen ist trotz der verschiedenen Betriebsverhältnisse so groß, daß der Zusammenhang zwischen ω_1/ω_0 und C ohne bemerkenswerte Fehler für alle Versuche mit denselben Konstanten k und A dargestellt werden kann. Die größten Abweichungen von den mittleren Einstellungen entsprechen noch nicht $^2/_{10000}$ der Frequenz. Sie ergeben sich für Kreis I (Tab. 1) durch den Umtausch der Sende- und Verstärkerröhre, für den Kreis III (Tab. 3) durch eine Temperaturänderung von einigen Graden. Letzteres hängt damit zusammen, daß gegenüber der kleinen Spulenkapazität von Kreis III die Kapazitäts-



änderungen des Glimmerkondensators infolge Temperaturänderung stärker in Betracht kommen und durch den Zusatzkondensator nicht völlig kompensiert werden können.

Die richtige Einstellung des Zusatzkondensators, durch die allein die Identität verschiedener Versuchsreihen zu erreichen ist, bewirkten wir vor Beginn jeder Reihe folgendermaßen. Für jeden der Kreise I, II, III waren zwei Kondensatoreinstellungen C_1 und C_2 mit einem hinreichend großen Frequenzverhältnis als normale Ausgangspunkte festgesetzt (in Tab. 1 bis 3 fett gedruckt). Ihr Frequenzverhältnis ergibt sich aus den Tabellenköpfen. Zu Beginn wird der Vergleichskreis, der schon annähernd die gewünschte Frequenz haben möge, so eingestellt, daß die Schwebungen, welche auf die in § 3 beschriebene Art entstehen, bei Einstellung auf die größere Kapazität C_1 verschwinden. Geht man jetzt auf die zweite als Ausgangspunkt gewählte Einstellung C_2 über, so werden im allgemeinen Schwebungen vorhanden sein. Diese beseitigt man durch Regulierung des Zusatzkondensators. Da sich durch dessen Veränderung auch die Frequenz bei der Einstellung C_1 ein wenig ändert, so bedarf es einer Wiederholung des beschriebenen Verfahrens (abwechselnde Einregulierung des Vergleichskreises und Zusatzkondensators), bis beide Einstellungen C_1 und C_2 Schwebungsfreiheit mit dem Vergleichskreis geben, also dem vorgeschriebenen Frequenzverhältnis entsprechen. Alsdann ist der Tonsender in den Normalzustand gebracht. Das Verfahren nimmt nur wenige Minuten in Anspruch.

Relative Eichung des Tonsenders im Normalzustand.

7. Wie bereits erwähnt, gibt die modifizierte Thomsonsche Formel die Beziehung zwischen ω/ω_0 und C mit geringen Fehlern wieder. Wir wollen jetzt diese Fehler näher untersuchen. Wir bilden in den Tab. 1 bis 3 die mittleren Kondensatoreinstellungen für jede Frequenz, wobei wir die Versuche mit der Verstärkerröhre unberücksichtigt lassen, berechnen die den Einstellungen entsprechenden Kapazitäten C aus den Eichtabellen und setzen diese C sowohl wie die zugehörigen beobachteten Frequenzverhältnisse ω/ω_0 in die beiden ersten Spalten der Tab. 6a bis c ein. Am Eingang der Tabelle sind die Zahlenwerte für k und Δ verzeichnet, welche in Formel (4) eingesetzt, die Frequenzverhältnisse mit der kleinsten Fehlerquadratsumme ergeben. In der dritten Spalte sind die übrig bleibenden relativen Fehler im Frequenzverhältnis, bzw. in der Frequenz selbst, in Zehntausendsteln verzeichnet. Sie erweisen sich zum großen Teil als nicht

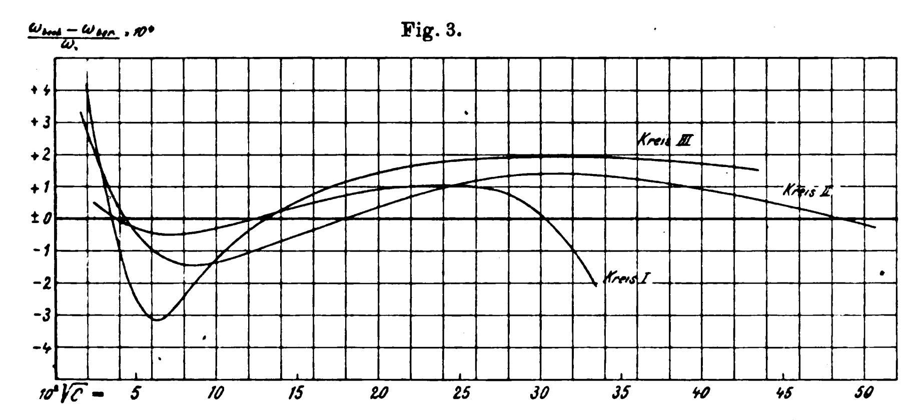


Tabelle 6.

a) Kreis I			b) Kreis II			c) Kreis III		
$k = 0{,}019\,792_5\,\mu F$; $\Lambda = 47{,}910_4\,\mu F^{-1}$			$k = 0{,}008\,101_5\,\mu F$; $\Lambda = 5{,}7800_1\,\mu F^{-1}$			$k = 0{,}002\,627_0\,\mu F$; $\Lambda = 0{,}62156_2\,\mu F^{-1}$		
C μF	$(\omega/\omega_0)_{beob.}$	$\frac{\omega_{beob.} - \omega_{ber.}}{\omega} \times 10^4$	C μF	$(\omega/\omega_0)_{beob.}$	$\frac{\omega_{beob.} - \omega_{ber.}}{\omega} \times 10^4$	C μF	$(\omega/\omega_0)_{beob.}$	$\frac{\omega_{beob.} - \omega_{ber.}}{\omega} \times 10^4$
$0{,}110\,60_9$	$2/5$	$-1{,}9$	$0{,}250\,34_1$	$9/11$	$-0{,}1$	$0{,}176\,19_0$	3	$+1{,}6$
$0{,}085\,883$	$4/9$	$+0{,}5$	$0{,}194\,96_9$	$12/13$	$+0{,}6$	$0{,}097\,96_4$	4	$+1{,}9$
$0{,}063\,710_9$	$1/2$	$+0{,}9$	$0{,}164\,93_2$	1	$+0{,}7$	$0{,}061\,747_1$	5	$+1{,}6$
$0{,}038\,197_1$	$3/5$	$+0{,}9$	$0{,}068\,813_5$	$3/2$	$+1{,}4$	$0{,}030\,213_5$	7	$+1{,}0$
$0{,}027\,172_2$	$2/3$	$+0{,}2$	$0{,}035\,152_2$	2	$+0{,}1$	$0{,}017\,234_0$	9	$-0{,}3$
$0{,}017\,316_8$	$3/4$	$+0{,}4$	$0{,}032\,006_3$	$27/13$	± 0	$0{,}010\,664_4$	11	$-1{,}8$
$0{,}012\,819_2$	$4/5$	$-0{,}2$	$0{,}026\,070_2$	$9/4$	$-0{,}5$	$0{,}006\,890_3$	13	$-1{,}3$
$0{,}008\,614_9$	$6/7$	$-0{,}4$	$0{,}019\,577_0$	$5/2$	$-0{,}6$	$0{,}004\,520_2$	15	$-2{,}3$
$0{,}006\,621_5$	$8/9$	$-0{,}5$	$0{,}011\,118_0$	3	$-1{,}0$	$0{,}002\,936_0$	17	$-3{,}5$
$0{,}001\,080_3$	1	$+0{,}1$	$0{,}008\,274_2$	$13/4$	$-1{,}2$	$0{,}001\,828_2$	19	$-1{,}6$
			$0{,}006\,017_2$	$7/2$	$-1{,}7$	$0{,}001\,021_6$	21	$+0{,}6$
			$0{,}002\,710_9$	4	$-0{,}3$	$0{,}000\,416_7$	23	$+3{,}9$
			$0{,}001\,706_0$	$21/5$	$-0{,}2$			
			$0{,}000\,446_3$	$9/2$	$+2{,}4$			

zufällig, sondern systematisch und sind zum Teil vielleicht darauf zurückzuführen, daß die Kapazität C einfach durch Addition der einzelnen Eichwerte aus verschiedenen Dekaden gebildet ist, während diese Additivität infolge der Beeinflussung der verschiedenen Teile des Kurbelkondensators nicht vollkommen erfüllt ist. Sicher ist jedenfalls, daß ein wesentlicher Grund für die Abweichungen im Kondensator liegt, denn trägt man (Fig. 3) die Abweichungen als Funktion der Quadratwurzel von C (nicht $C+k$) graphisch auf, so erhält man für die drei Kreise, trotz der weit auseinanderliegenden Frequenzbereiche, nahe verwandte Kurven. Nur bei I, Spule 10^8, nimmt von der Kapazität 0,05 an die Kurve deutlich einen anderen Verlauf, was mit einer Eigenschaft der Spule[1]) oder mit den Koppelungsverhältnissen zusammenhängen wird.

Fig. 3.



Von $C = 0{,}11$ an wird die Thomsonsche Formel für unsere Anforderungen praktisch unbrauchbar. Wir haben deshalb hier die Grenze des Frequenzbereichs der 10^8-Spule festgesetzt. Da die systematischen Abweichungen der Kurven offenbar Unvollkommenheiten der Apparatur, nicht Beobachtungsfehlern zuzuschreiben sind, müssen sie bei der Ermittelung von Frequenzen aus den Einstellungen der Kreise nach Formel (4) als Korrekturen angebracht werden, um die volle Genauigkeit der Tonskala auszunutzen. Fig. 3 gibt demnach zugleich für jeden Kreis die Frequenzkorrektion in Zehntausendsteln für irgend eine Kapazität C. Fig. 4a bis c gibt für den praktischen Gebrauch die Frequenzkorrektion noch einmal für die drei Kreise getrennt als Funktion der Frequenz selbst. Die Originalfehler (Tab. 6) sind hier mit eingezeichnet. Nach Anbringung dieser Korrektion

[1]) Vgl. E. Giebe, ZS. f. Instrkde. 31, 44, 1911, wo für diese Spule (Nr. 41) bei Periodenzahlen von einigen Hundert die Spulenkapazität inkonstant gefunden wird.

dürfte der Fehler der Frequenzverhältnisberechnung nach Formel (4) bei normalen Betriebsverhältnissen kaum 1×10^{-4} überschreiten, es sei denn, daß eine Röhre ganz anderen Typs gebraucht wird oder die Temperatur von 18° C wesentlich abweicht.

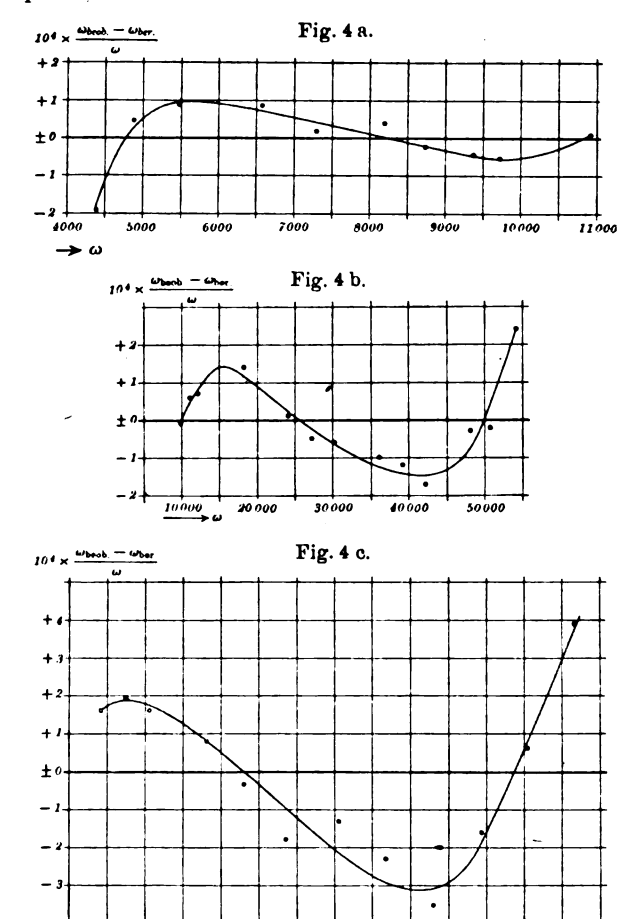


Fig. 4 a.

Fig. 4 b.

Fig. 4 c.

Absolute Eichung des Normalkreises.

8. Um ω selbst zu finden, bedarf es noch einer Absolutmessung von ω_0. Hierfür bedienten wir uns der harmonischen Obertöne eines Wechselstromes, der durch Transformierung eines mittels des Giebeschen Tourenreglers[1]) sehr regelmäßig unterbrochenen Gleichstromes

[1]) E. Giebe, ZS. f. Instrkde. **29**, 205, 1909.

in einem anderen Gebäude erzeugt war und dessen Frequenz mittels Zählwerk und Chronograph auf weniger als $^1/_{10000}$ gemessen wurde. Wir sind Herrn Giebe für die häufige Benutzung seiner höchst bequemen Einrichtung zur Erzeugung des konstanten Wechselstromes sehr dankbar. Läßt man diesen, hinreichend geschwächt, zugleich mit der Schwingung des Normalkreises, der auf einen der Obertöne nahe abgestimmt ist, auf den Verstärker einwirken, so hört man nach § 3 Schwebungen auf der Tonhöhe der Wechselstromgrundfrequenz, welche hier zugleich den tiefstmöglichen Differenzton darstellt. Infolgedessen gelingt es auch, über der Hörgrenze liegende Normalkreisschwingungen (z. B. 30000 Per./sec) mittels Schwebungen auf den Wechselstrom (248 Per./sec) abzustimmen. Während der fünfminütlichen Dauer der Zeitmessung am Chronographen wird der Normalkreis regelmäßig jede halbe Minute auf Schwebungsfreiheit eingestellt. Die gemessene Tourenzahl des Unterbrechers wird dann für das Mittel der Ablesungen als gültig angenommen.

Die Grundfrequenz des Unterbrecherwechselstromes betrug stets etwa

$$\omega_U = 2\pi \times 248.$$

Es wurde so eingerichtet, daß die Einstellung der Kapazität C auf einen Oberton einem der Ausgangspunkte in Tab. 1 bis 3 nahe lag, so daß die absolut gemessene Frequenz auf diesen Ausgangspunkt durch eine kleine, aus der Eichung des Kondensators sich ergebende Korrektion umgerechnet werden konnte. Z. B. lag der 7. Oberton des Wechselstromes nahe der höheren Ausgangsfrequenz $\omega_1 = \omega_0$ des Kreises I, ebenso der 16. Oberton nahe der tieferen Ausgangsfrequenz $\omega_1 = \frac{27}{13}\omega_0$ des Kreises II, endlich der 40. Oberton nahe der tieferen Ausgangsfrequenz $\omega_1 = 5\,\omega_0$ des Kreises III. Die Grundfrequenzen ω_0 der drei Kreise ergaben sich demnach, abgesehen von der erwähnten kleinen Korrektion, aus den Bedingungen

$$\text{Kreis I:}\quad \omega_0 = 7\,\omega_U \approx 11000,$$

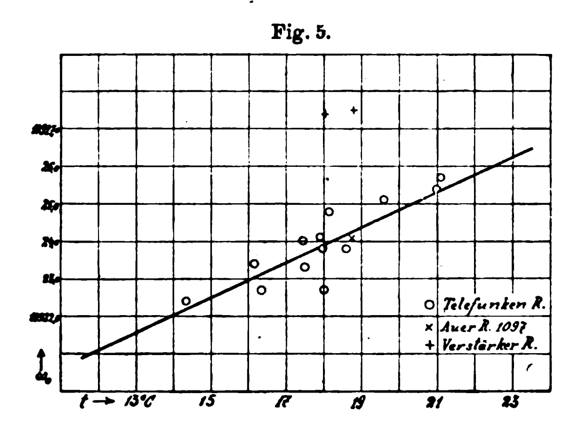
$$\text{„ II:}\quad \omega_0 = \frac{13}{27}\,16\,\omega_U \approx 12000,$$

$$\text{„ III:}\quad \omega_0 = \frac{1}{5}\,40\,\omega_U \approx 12500.$$

In Tab. 7, sowie in den Fig. 5 bis 7 sind die Ergebnisse der bei verschiedenen Betriebsverhältnissen gemachten absoluten Messungen von ω_0 für die auf Normalzustand gebrachten Sendekreise zusammen-

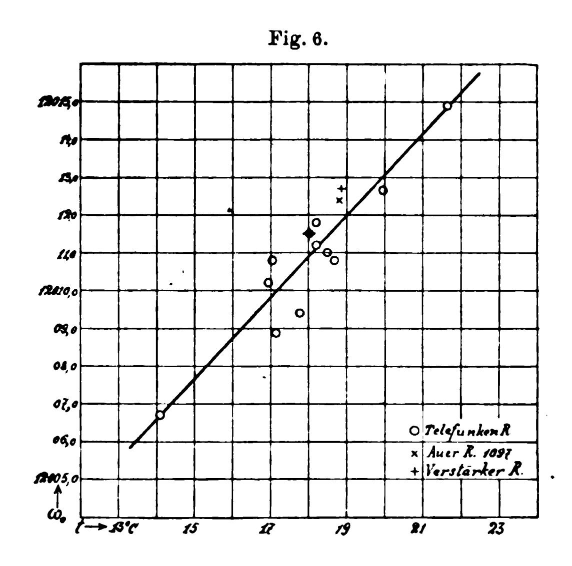
gestellt. Ebenso wie die relativen Eichungen stimmen auch die absoluten für jede der drei Spulen vorzüglich untereinander überein. Nur bei der 10^8-Spule tritt beim Gebrauch der Verstärkerröhre eine

Fig. 5.



kleine Abweichung von etwa $^3/_{10000}$ auf. Sonst ist ein Einfluß der Betriebsverhältnisse der Röhre nicht merklich, wohl aber ein geringer

Fig. 6.



Einfluß der Temperatur, den man am deutlichsten aus Fig. 5 bis 7 erkennt, wo die absolut gemessenen Frequenzen ω_0 als Funktion der Spulentemperatur aufgetragen sind. Danach besitzt die Normalton-

Tabelle 7.

Absolute Frequenzmessungen.

Datum 1920	Röhre	V_a V	J_h A	Kreis I t °C	Kreis I ω_0 sec^{-1}	Kreis II t °C	Kreis II ω_0 sec^{-1}	Kreis III t °C	Kreis III ω_0 sec^{-1}
24. März	Telef.	160	2,20	$14{,}3_5$	$10\,922{,}_4$	14,1	$12\,006{,}_7$	$14{,}1_5$	$12\,466{,}_9$
25. „	„	160	2,20			17,8	$12\,009{,}_4$	$18{,}2_5$	$12\,469{,}_7$
26. „	„	160	2,20			18,7	$12\,010{,}_8$	$18{,}4_5$	$12\,471{,}_0$
29. „	„	160	2,20	18,6	$10\,923{,}_8$	18,5	$12\,011{,}_0$		
31. „	„	160	2,20	17,9	$10\,924{,}_1$				
1. April	„	53	2,20	18,0	$10\,922{,}_7$	18,2	$12\,011{,}_2$	17,8	$12\,470{,}_9$
9. „	„	160	2,20	$16{,}1_5$	$10\,923{,}_4$			16,5	$12\,469{,}_6$
10. „	„	160	2,19			$16{,}9_5$	$12\,010{,}_2$		
10. „	„	160	2,00			$17{,}1_5$	$12\,008{,}_9$		
24. „	„	160	2,20	$16{,}3_5$	$10\,922{,}_7$			16,5	$12\,469{,}_8$
4. Mai	„	160	2,20	18,0	$10\,923{,}_8$	18,2	$12\,011{,}_8$	18,1	$12\,471{,}_7$
5. „	„	106	2,20	17,5	$10\,923{,}_3$				
6. „	„	168	2,20	$17{,}4_5$	$10\,924{,}_0$				
7. „	„	160	2,20			$17{,}0_5$	$12\,010{,}_8$	17,5	$12\,471{,}_8$
12. „	„	160	2,20	$18{,}1_5$	$10\,924{,}_8$	$18{,}0_5$	$12\,011{,}_5$	$18{,}3_5$	$12\,471{,}_9$
14. „	Verstärker	108	0,54	$18{,}0_5$	$10\,927{,}_4$	18,0	$12\,011{,}_5$		
19. „	„	110	0,58	18,8	$10\,927{,}_5$	$18{,}8_5$	$12\,012{,}_7$		
19. „	Auer 1097	164	2,50	$18{,}7_5$	$10\,924{,}_1$	18,8	$12\,012{,}_4$	18,8	$12\,472{,}_3$
28. „	Telef.	160	2,20	21,0	$10\,925{,}_4$	$21{,}6_5$	$12\,014{,}_9$		
28. „	„	160	2,20	21,1	$10\,925{,}_7$				
31. „	„	160	2,20					$21{,}2_5$	$12\,475{,}_1$
25. Juni	„	160	2,20			$19{,}9_5$	$12\,012{,}_7$		
26. „	„	160	2,20	19,6	$10\,925{,}_2$			19,5	$12\,473{,}_0$

skala einen kleinen Temperaturkoeffizienten von etwa derselben Größenordnung wie eine Stimmgabel, nur mit umgekehrtem Vorzeichen.

Setzt man

$$\text{für Kreis I:} \quad (\omega_0)_t = 10\,923{,}_9 + 0{,}4_7\,(t - 18),$$
$$\text{„ „ II:} \quad (\omega_0)_t = 12\,010{,}_9 + 1{,}0_8\,(t - 18),$$
$$\text{„ „ III:} \quad (\omega_0)_t = 12\,471{,}_8 + 1{,}0_7\,(t - 18),$$

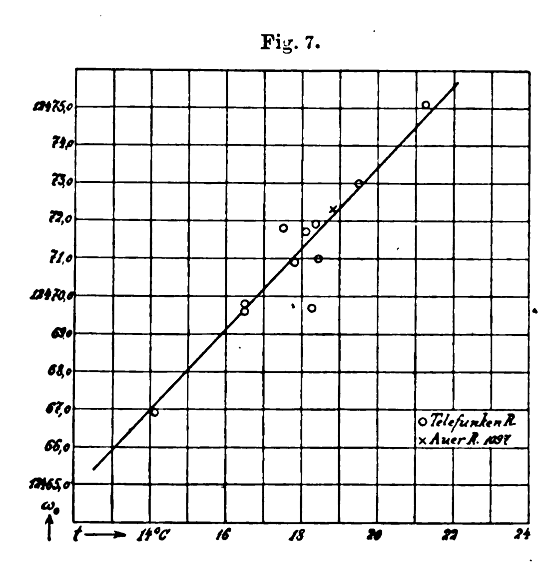
so berechnet sich aus diesen Formeln die Grundfrequenz der Sendekreise für die Temperatur t der Spule bzw. des ganzen Kreises auf weniger als $^1/_{10000}$, wenn die Verstärkerröhre für die 10^8-Spule ausgeschlossen wird. Durch Substitution von ω_0 in Formel (4) und mit den k und Λ von Tab. 6 erhält man die Frequenz für jede beliebige Einstellung der Kondensatoren mit einem Fehler, der $^1/_{10000}$ nicht viel übersteigen wird.

Tabelle 8.
Selbstinduktion der Bifilarspulen in Reihenschaltung.

1	2	3	4
Spule	L nach Giebe H	$L = \Lambda/\omega_0^2$ H	Differenz 3. — 2. Prom.
A 541, „10^8“ cm	0,400 2	0,401 4	+ 3
A 542, „10^7“ cm	0,040 35	0,040 05	— 7
A 543, „10^6“ cm	0,003 988	0,003 995	+ 2

Von Interesse ist noch die Frage, inwieweit die aus Λ und ω_0 berechnete Größe L der Selbstinduktion der in Reihe geschalteten Spulenwickelungen entspricht. Giebe hat früher die S.-I. der drei

Fig. 7.



Spulen gemessen, und zwar für die Spulen 10^8 und 10^7 die S.-I. der beiden Wickelungen in Parallelschaltung, für die Spule 10^6 die S.-I. der einen Wickelung. Da bei der Reihenschaltung der gleiche Wickelungsraum die doppelte Windungszahl enthält, müssen die S.-I. der in Reihe geschalteten Spulen viermal so groß sein, wie die von Giebe gemessenen. In Tab. 8 sind die letzteren, mit 4 multipliziert, verglichen mit den aus den Schwingungskreisen nach der modifizierten Thomsonschen Formel abgeleiteten S.-I. Die Übereinstimmung ist besser, als wir erwartet hatten. Die größte Abweichung beträgt 7 Prom.

Anwendungen der Normaltonskala.

9. Einige Stimmgabeln, darunter die Normalgabel *a* der Reichsanstalt, wurden durch Abzählung langsamer Schwebungen gegen den Telephonton des Normalkreises oder des im Oktavenverhältnis zu ihm stehenden Vergleichskreises geeicht und die Ergebnisse mit früheren Eichungen (1917) des Präzisionsmechanischen Laboratoriums verglichen (Tab. 10). Die Differenzen sind meist kleiner als die zugelassenen Fehler, nur bei den Gabeln 3000, 4000, 8000 und 10 000 sind sie etwas größer. Tab. 9 zeigt die vorzügliche Übereinstimmung der mit verschiedenen Normalkreisen, zu verschiedenen Zeiten und bei verschiedenen Temperaturen der Apparatur gefundenen Schwingungszahlen/sec für die Gabel 10 000. Man wird danach die Zahlen der

Tabelle 9.

Datum 1920	Kreis	t App. °C	n sec^{-1}
25. März	I direkt	$15,1_5$	$1593,1_7$
27. „	I „	18,0	$1593,1_4$
31. „	I „	17,5	$1593,1_2$
31. „	II „	17,7	$1593,1_9$
9. April	I „	16,6	$1593,1_1$
5. Mai	I „	$17,5_5$	$1593,2_4$
16. Juni	I „	$19,4_5$	$1593,0_8$
18. „	II „	$20,3_5$	$1593,1_0$
18. „	II über Vergleichskreis	$20,3_5$	$1593,1_1$

Tabelle 10.

Stimmgabel 20° C	Schwingungszahl/sec Röhrensender	Präz.-mech. Labor.
Normal a_1	$435,0_1$	434,98 ± 0,005
2 500	$397,8_0$	397,9 ± 0,2
3 000	$478,0_0$	477,5 ± 0,2
3 500	$557,2_8$	557,0 ± 0,3
4 000	$637,2_0$	636,6 ± 0,3
4 500	$716,5_2$	716,2 ± 0,4
5 000	$795,7_0$	795,8 ± 0,4
5 500	$874,9_8$	875,4 ± 0,4
6 000	$955,1_4$	954,9 ± 0,5
8 000	$1\,274,5_3$	1 273,2 ± 0,6
10 000	$1\,593,1_4$	1 591,5 ± 0,8
12 000	$1\,910,4_7$	1 909,9 ± 1,0

Tab. 10, Spalte 2, auf $1/_{10000}$ für richtig halten dürfen. Diese Schätzung wird durch direkte Schwebungsbeobachtungen zwischen den Gabeln gestützt. So gibt z. B. der Differenzton der stark angeschlagenen Gabeln 5500 und 3000 mit der Gabel 2500 0,8 Schweb./sec, während aus Spalte 2 von Tab. 10 folgt:

$$397,8_0 - (874,9_8 - 478,0_0) = 0,8_2 \text{ Schweb./sec.}$$

Schließlich sei erwähnt, daß die Normaltonskala für lange Wellen der drahtlosen Telegraphie als Präzisionswellenmesser mit Selbsterregung dienen kann.

Zusammenfassung.

10. Es wird ein Tonsender beschrieben, dessen Schwingungszahl im Bereich von 700 bis 46 000 sec^{-1} mit einer Genauigkeit von $^1/_{10\,000}$ bis $^2/_{10\,000}$ aus der Kondensatoreinstellung berechnet werden kann. Diese Einstellung wird praktisch unabhängig vom Röhrentyp und den Betriebsverhältnissen der Röhre, wenn mittels eines besonderen kleinen Zusatzkondensators ein bestimmter „Normalzustand" des Tonsenders aufrecht erhalten wird. Der Temperaturkoeffizient der Schwingungszahl ist von der Ordnung $^1/_{10\,000}$ pro Grad. Der Tonsender kann daher als kontinuierlich veränderliche Frequenznormale für akustische und langsame elektrische Schwingungen dienen.

Berichtigung.

Von **Max Trautz.**

Durch ein Versehen während der Korrektur meiner Abhandlung „Quantentheoretische Bedeutung der Geschwindigkeitskonstanten" (diese ZS. 2, 117 ff., 1920) sind fälschlich an das Integral Gl. (12) und an die ersten Integrale Gl. (14) und (15), S. 122 und 125 (unten) Grenzen gesetzt worden, während S. 123 und S. 124 die richtige Schreibweise des in allen diesen Gleichungen sich wiederholenden Ausdrucks stehen blieb. Die gedruckte Abhandlung kam mir fertig erst heute zu Gesicht. Darauf, daß die Schreibweise von S. 123 und 124 allein die richtige ist, das äußere Integral ein unbestimmtes, das innere ein bestimmtes ist, habe ich übrigens schon vor 11 Jahren ausdrücklich hingewiesen [vgl. ZS. f. phys. Chem. 68, 302 unter Gl. (22) daselbst].

Heidelberg, Physik.-Chem. Abteil. d. Chem. Univ.-Lab., 26. Juli 1920.



Zeitschrift für Physik

Herausgegeben von der
Deutschen Physikalischen Gesellschaft
als Ergänzung zu ihren „Verhandlungen"

2. Band, 4. Heft **1920**

Orientierte Gleitbüschel auf Kristallflächen.

Von **Karl Przibram** und **Elisabeth Kara-Michailova.**

(Eingegangen am 28. Juni 1920.)

Im Hinblick auf die schöne Untersuchung von H. Rubens „Über die optischen und elektrischen Symmetrieachsen monokliner Kristalle" [1]) sind die folgenden Beobachtungen vielleicht nicht ohne Interesse.

Erzeugt man in der üblichen Weise eine elektrische Figur auf einer hinreichend großen natürlichen Spaltfläche parallel zur Symmetrieebene eines Gipskristalls und steigert man hierbei die Spannung bis zum Auftreten von Gleitbüscheln [2]), so schießen im Falle, daß die aufgesetzte Elektrode negativ ist, die Gleitbüschelstiele, die ziemlich geradlinig und wenig verästelt sind, ganz überwiegend nach beiden Richtungen längs der großen Achse der elliptischen Staubfigur, also nach Rubens in der Richtung der kleinsten Dielektrizität hervor. Diese Gleitbüschelstiele, die schon bei mäßig abgedämpftem Tageslicht sichtbar sind, lassen so unmittelbar, ohne Bestäubung des Kristalls, die angenäherte Lage jener Achse bestimmen.

Bei von den Stielen getragenen Endbüschel ziehen auf bestäubten Platten die Gesamtkontur der Figur außerordentlich in die Länge. Wenn, wie dies manchmal vorkommt, kürzere Gleitbüschelstiele auch nach anderen Richtungen abgehen, so werden ihre Endbüschel alsbald wieder in die Richtung der großen Achse ausgezogen.

Bei Verwendung eines Zwillingskristalls (sogenannter Schwalbenschwanz) trat da, wo die negativen Büschelstiele auf die Zwillings-

---

[1]) ZS. f. Phys. **1**, 11—13, 1920. Außer den Arbeiten von Sénarmont (C. R. **29**, 750, 1849) und G. Wiedemann (Pogg. Ann. **76**, 404—412, 1849) finden sich noch Beobachtungen über elektrische Figuren auf Kristallflächen (Gips) bei Bezold, Pogg. Ann **140**, 145—159, 1870; **144**, 361, 1871; J. Joly, Proc. Roy. Soc. **47**, 71, 1890; J. Friedländer, Verh. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbefleißes, Berlin, **75**, 189—194, 1896.

[2]) Über Gleitbüschelbildung vgl. die Arbeiten von M. Toepler, insbesondere Ann. d. Phys. (4) **21**, 193—222, 1906 und **53**, 217—234, 1917.



naht auftrafen, unter einem scharfen Knick Ablenkung derselben in die Richtung dieser Naht ein.

Ist die Elektrode positiv, so zeigen die Gleitbüschelstiele merkwürdigerweise nicht diese Orientierung nach der Richtung kleinster Dielektrizität, ja, soweit bei einem so launischen Phänomen von einer Vorzugsrichtung gesprochen werden kann, scheint sie senkrecht zu jener zu stehen. Dies gilt besonders für das erste unverzweigte Stück der Stiele, während die weiteren Verästelungen wieder — um einen treffenden Ausdruck von Rubens zu gebrauchen — in die Richtung der kleinsten Dielektrizität auseinandergekämmt erscheinen.

Die Gesamtkontur der positiven Figur wird infolge dieses Verhaltens durch die Gleitbüschelbildung nicht langgezogen, sondern verbreitert.

Insbesondere bei Verwendung eines Induktors und plötzlichem Kommutrieren des Primärstromes ist das Umspringen von einer Orientierung in die andere sehr auffallend. Als Elektrode empfiehlt sich ein stumpfer Draht oder eine Spitze.

Wir hoffen, die Erscheinung weiter verfolgen und insbesondere auf verschiedenen anderen Kristallen beobachten zu können.

Wien, 22. Juni 1920.

Über die Molekularvolumina der Alkalihalogenide.

Von **K. Fajans** und **H. Grimm.**

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 27. Juni 1920).

1. Einleitung. Die Berechnung[1]) der Hydratationswärme der Alkali- bzw. Halogenionen und der Ionisierungsarbeit gasförmiger Halogenwasserstoffe ergab einen Parallelismus zwischen diesen energetischen Größen und dem Volumen der beteiligten Ionen. Um darüber hinaus zu quantitativen Beziehungen gelangen zu können, ist es notwendig, näheres über die absoluten Ionendimensionen zu erfahren. Der beste Weg dazu schien in der Analyse der Volumverhältnisse kristallisierter Alkalihalogenide zu bestehen, die die betreffenden Ionen in verschiedenen Kombinationen und in genau bekannten Abständen enthalten. Die in dieser Richtung ausgeführte Untersuchung besteht aus zwei Teilen: In der vorliegenden Mitteilung[2]) werden einige empirische Gesetzmäßigkeiten besprochen, zu denen die Betrachtung der Molekularvolumina (Abkürzung M. V.) der Alkalihalogenide geführt hat; in der nachfolgenden Abhandlung von K. Fajans und K. F. Herzfeld wird das Problem vom Standpunkt der Bornschen Theorie der kubischen Ionenmodelle behandelt.

In der Tabelle 1 ist das in den beiden Arbeiten benutzte Versuchsmaterial enthalten. Mit Ausnahme der Fluoride sind alle angeführten Dichtebestimmungen von G. P. Baxter bzw. von diesem und C. C. Wallace nach derselben Methode mit größter Sorgfalt ausgeführt, so daß die daraus berechneten M. V. sich besonders gut zum Vergleich eignen. Die Unsicherheit der Werte liegt unterhalb 1 Prom. und die weiterhin besonders viel benutzten in der Tabelle 7 angegebenen Atomabstände können bis auf etwa zwei bis drei Einheiten der letzten Dezimale als genau angesehen werden. Die Zuverlässigkeit der Messungen von Schröder an Fluoriden dürfte nicht unwesentlich kleiner sein. (Vgl. Abschnitt 3.)

2. Beziehungen zwischen den Molekularvolumina. Analog der von Kopp behaupteten Additivität der M. V. organischer Verbindungen findet man die Angabe[3]), daß auch die M. V. der Alkali-

[1]) K. Fajans, Verhandl. d. D. Phys. Ges. 21, 549, 709, 714, 1919; M. Born, ebenda, S. 679; ZS. f. Phys. 1, 45, 1920.

[2]) Die Veröffentlichung der hier wiedergegebenen Resultate, die seit Oktober v. J. vorliegen, haben wir bis zur Fertigstellung der nachfolgenden Arbeit hinausgeschoben.

[3]) Vgl. z. B. W. Nernst, Theoretische Chemie, S. 333, 1913.

Tabelle 1.

Stoff	t^0	Dichte bei $t^0/4^0$	Molekular-gewicht	Molekular-volumen	Kubischer Ausdehnungskoeff. $\times 10^6$ zwischen 0—50°	Autor
LiF . .	mittl.	2,601	25,94	9,97	—	Schr. [1])
NaF . .	"	2,766	42,0	15,18	—	"
KF . .	"	2,481	58,10	23,42	—	"
LiCl . .	25	2,068	42,40	20,50	—	B. [2])
NaCl . .	25	2,161	58,46	27,05	115	B. u. W. [3])
KCl . .	25	1,987	74,56	37,52	100	"
RbCl . .	25	2,798	120,91	43,21	96	"
CsCl . .	25	3,974	168,27	42,34	138	"
LiBr . .	25	3,464	86,86	25,08	—	B. [2])
NaBr . .	25	3,203	102,92	32,13	120	B. u. W. [3])
KBr . .	25	2,749	119,02	43,30	118	"
RbBr . .	25	3,349	165,37	49,38	107	"
CsBr . .	25	4,433	212,73	47,99	139	"
LiJ . .	25	4,061	133,86	32,96	—	B. [2])
NaJ . .	25	3,665	149,92	40,91	135	B. u. W. [3])
KJ . . .	25	3,123	166,02	53,16	118	"
RbJ . .	25	3,550	212,37	59,82	102	"
CsJ . .	25	4,509	259,73	57,60	146	"

Tabelle 2 [4]).

Molekularvolumina in cm³ bei 25°.

	F	Δ	Cl	Δ	Br	Δ	J
Li . . .	9,97	*10,53*	20,50	*4,58*	25,08	*7,88*	32,96
Δ . . .	*5,2*	—	*6,55*	—	*7,05*	—	*7,95*
Na . . .	15,2	*11,85*	27,05	*5,08*	32,13	*8,78*	40,91
Δ . . .	*8,2*	—	*10,47*	—	*11,17*	—	*12,25*
K . . .	23,4	*14,10*	37,52	*5,78*	43,30	*9,86*	53,16
Δ . . .	(*5,4*)	—	*5,69*	—	*6,08*	—	*6,66*
Rb . . .	(28,8)	(*14,4*)	43,21	*6,17*	49,38	*10,44*	59,82
Δ . . .	(+ *0,3*)	—	— *0,87*	—	— *1,39*	—	— *2,22*
Cs . . .	(29,1)	(*13,2*)	42,34	*5,65*	47,99	*9,61*	57,60

[1]) Schröder, Dichtigkeitsmessungen. Heidelberg, Bassermann, 1873.

[2]) G. P. Baxter, Amer. chem. Journ. **31**, 558, 1904.

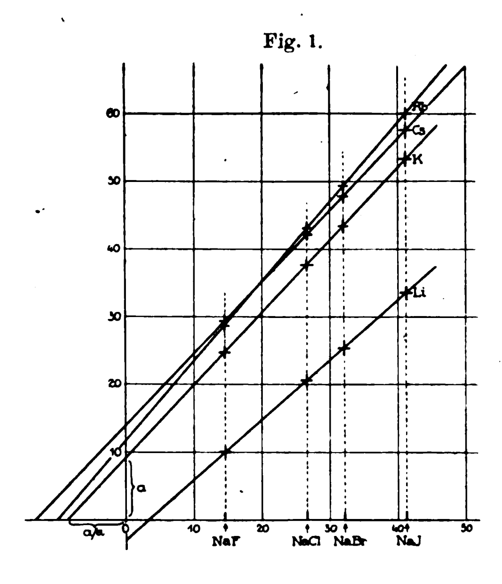
[3]) Baxter u. Wallace, Journ. Amer. chem. soc. **38**, 259—266; Chem. Zentralbl. 1916, I, S. 1010.

[4]) Die eingeklammerten Werte für Fluoride sind rechnerisch im Abschn. 3 dieser Arbeit ermittelt.

halogenide ein additives Verhalten aufweisen. In diesem Falle müßte die Differenz zwischen den M. V. der Salze zweier Kationen oder Anionen mit einem gemeinsamen zweiten Bestandteil unabhängig von der Wahl des letzteren sein. Wie die Tabelle 2 zeigt, ist dies nur in erster grober Annäherung der Fall, während bei genauerem Zusehen folgende bereits von Groth[1]) für die Na- und Li-Salze angedeutete Gesetzmäßigkeit gilt:

Die Differenz zwischen den M. V. der Salze zweier Anionen (Kationen) mit einem gemeinsamen Kation (Anion) wächst mit steigendem Volumen des gemeinsamen Bestandteiles[2]).

Fig. 1.



Es ist somit nicht möglich, das M. V. eines Salzes als Summe der Ionenvolumina seiner Bestandteile zu betrachten. Die Raumbeanspruchung eines Bestandteiles ist von den Dimensionen seines Partners abhängig.

Die gesetzmäßige Abweichung von der Additivität, die die Tabelle 2 zum Vorschein bringt, läßt sich durch eine einfache Formel darstellen. Trägt man in Fig. 1 die M. V. von NaCl, NaBr, NaJ als Abszisse, die zugehörigen M. V. von KCl, KBr, KJ als Ordinate auf, so resultiert eine Gerade[3]), die sich durch die Gleichung ausdrücken läßt

$$V_{KX} = 1{,}130\, V_{NaX} + 6{,}95. \tag{1}$$

Hier bedeutet X auf beiden Seiten jeweils dasselbe Halogen. Wie genau die Gleichung den Beobachtungen entspricht, zeigt die Tabelle 3, in der in Spalte 2 die aus den gemessenen V der Natriumsalze auf Grund der Gleichung (1) sich berechnenden M. V. der

---

[1]) Groth, Chem. Kristallographie **1**, 165.

[2]) Über das in mehrfacher Hinsicht anormale Verhalten der Cäsiumsalze vgl. weiter unten.

[3]) Diese Gesetzmäßigkeit hat Herr Dr. H. Grimm aufgefunden. K. F.

Kaliumsalze angegeben sind. Die Übereinstimmung mit den in Spalte 3 angeführten beobachteten Werten ist vollkommen. Ähnlich gilt

$$V_{MBr} = 1{,}070\ V_{MCl} + 3{,}16, \tag{2}$$

wo M rechts und links das gleiche Metall bedeutet. In der Tabelle 4 sind nach der Gleichung (2) die M. V. der Bromide aus denen der Chloride berechnet; abgesehen von den auch hier ihr anormales Verhalten verratenden Cäsiumsalzen läßt die Übereinstimmung mit den beobachteten Werten nichts zu wünschen übrig.

Tabelle 3.

	ber.	beob.
KCl	37,52	37,52
KBr	43,27	43,30
KJ	53,18	53,16

Tabelle 4.

	ber.	beob.
LiBr . . .	25,08	25,08
NaBr . . .	32,10	32,13
KBr	43,32	43,30
RbBr . . .	49,42	49,38
CsBr . . .	(48,46)	47,99

In analoger Weise lassen sich die M. V. der Salze beliebiger zweier Kationen bzw. Anionen durch eine lineare Gleichung von der allgemeinen Form

$$y = \alpha x + a \tag{3}$$

darstellen. Tabelle 5 enthält die für die verschiedenen Kombinationen geltenden Werte von α und a, wobei zu deren Berechnung beim Vergleich der Metalle die Fluoride, beim Vergleich der Halogene die Cäsiumsalze nicht benutzt wurden.

3. **Die Volumina der Fluoride und der Cäsiumsalze.** Wie in der folgenden Arbeit gezeigt wird, ergeben sich beim Einsetzen der Dichtewerte von Schröder für Fluoride in die Bornsche Formel[1]) Gitterenergien, die den Tatsachen stark widersprechen, und es lag nahe[2]) den Grund in beträchtlichen Fehlern der alten Bestimmungen zu suchen. Wir können uns nun auf Grund der obigen linearen Beziehungen eine Vorstellung über den Genauigkeitsgrad der in Tabelle 1 angegebenen M. V. der Fluoride bilden. Berechnet man auf Grund der Gleichung (vgl. Tabelle 5)

$$V_{NaX} = 1{,}112\ V_{LiX} + 4{,}25 \tag{4}$$

aus dem M. V. 9,97 des LiF das des NaF, so erhält man 15,33, was mit dem experimentellen Wert 15,18 bis auf 1 Proz. übereinstimmt.

[1]) M. Born, Verhandl. d. D. Phys. Ges. **21**, 15, 1919, Formel 8.
[2]) K. Fajans, ebenda, S. 546, 1919, Fußnote 2.

Tabelle 5.

x	y	α	a	a/α	$a' = \frac{a + a/\alpha}{2}$
Li	Na	1,112	4,25	3,82	4,04
Li	K	1,256	11,77	9,37	10,57
Li	Rb	1,335	15,85	11,87	13,86
Li	Cs	1,226	17,21	14,04	15,62
Na	K	1,130	6,95	6,18	6,57
Na	Rb	1,201	10,74	8,95	9,85
Na	Cs	1,103	12,52	11,35	11,94
K	Rb	1,063	3,34	3,14	3,24
K	Cs	0,976	5,72	5,86	5,79
Rb	Cs	0,918	2,66	2,90	2,78
F	Cl	1,265	7,87	6,21	7,04
F	Br	1,355	11,57	8,54	10,06
F	J	1,503	18,01	11,98	15,00
Cl	Br	1,070	3,16	2,96	3,06
Cl	J	1,182	8,81	7,45	8,13
Br	J	1,105	5,30	4,80	5,05

Für KF ergibt sich aus den experimentellen Werten des LiF bzw. NaF mit Hilfe der entsprechenden Gleichungen

24,3 bzw. 24,1,

deren Mittelwert 24,2 um etwa 3 Proz. größer als der experimentelle Wert 23,42 ist. Wir werden deshalb im folgenden annehmen, daß die in Tabelle 2 angegebenen Werte für LiF 9,97, NaF 15,2 und KF 23,4, wenn auch mit einer wesentlich kleineren Genauigkeit wie die übrigen Zahlen der Tabelle annähernd richtig sind. Man kann nun aus diesen Werten und den der Tabelle 5 zu entnehmenden Gleichungen [1]) die noch unbekannten M. V. des RbF und CsF berechnen und findet

Tabelle 6.

	aus			Mittel
	LiF	NaF	KF	
RbF	29,2	29,0	28,2	28,8
CsF	29,4	29,3	28,6	29,1

Die so erhaltenen Mittelwerte sind in die Tabelle 2 eingesetzt und man ersieht aus ihr das sehr bemerkenswerte Verhalten der

[1]) Z. B. $V_{\mathrm{RbX}} = 1{,}335\, V_{\mathrm{LiX}} + 15{,}85$.

Rubidium- und Cäsiumsalze. Während das Cäsiummetall ein viel größeres Atomvolumen aufweist als das Rubidiummetall (71,0 gegen 55,8), sind die M. V. des Jodids, Bromids, Chlorids beim Cäsium kleiner als beim Rubidium, wobei der Unterschied in der angegebenen Reihenfolge fällt, um beim Fluorid das Vorzeichen zu wechseln, da CsF ein größeres M. V. aufzuweisen scheint als RbF.

Trägt man in Fig. 1 die M. V. einerseits der Rb-Salze, andererseits der Cs-Salze als Ordinaten gegen die der Na-Salze als Abszissen auf, so schneiden sich die zwei Geraden in einem Punkt, der zwischen Fluor und Chlor liegt. Es würden somit die zwei Ionen Rb^+ und Cs^+, deren Volumen in freiem Zustande als verschieden angenommen werden muß, mit einem Halogenion, dessen Volumen zwischen dem des Fluors und Chlors läge, genau das gleiche M. V. ergeben. Aus der Fig. 1 ergibt sich, daß der Schnittpunkt bei einem M. V. von etwa 34 ccm liegt.

Diese Tatsache und einige sonstige Abweichungen der Cäsiumhalogenide vom normalen Verhalten legen die Frage nahe, ob die Cäsiumsalze dieselbe Kristallstruktur aufweisen wie die anderen Alkalihalogenide, denn wenn sie auch kubisch kristallisieren [1]), ist es unseres Wissens noch nicht direkt röntgenographisch festgestellt, daß sie die flächenzentrierten Würfel aufweisen, die für viele der anderen Alkalihalogenide direkt nachgewiesen wurden. Es sei auch erwähnt, daß CsCl in zwei verschiedenen regulär kristallisierenden Modifikationen vorkommt [2]), die bei 479° C einen Umwandlungspunkt zeigen, und es wäre möglich [3]), daß nicht die bei Zimmertemperatur beständige, sondern die andere Modifikation den übrigen Alkalihalogeniden in der Struktur gleicht. Die unter 479° stabile Modifikation scheint die mit einem kleineren Volumen begabte zu sein, was die niedrigen Werte für Cäsiumsalze in Tabelle 2 erklären würde.

Es kann kaum einem Zweifel unterliegen, daß das Cäsiumion größere Dimensionen hat als das Rubidiumion. Dafür spricht z. B. die Tatsache, daß die in der Reihenfolge Li, Na, K, Rb fallende Ionisierungsarbeit der Alkalidämpfe [4]) beim Cs den kleinsten Wert hat. Ähnlich fällt ja (vgl. Einleitung) mit steigendem Volumen der Halogenionen die Ionisierungsarbeit der Halogenwasserstoffe bei ihrer Spaltung in den Wasserstoffkern und das Halogenion. Auch in

---

[1]) P. Groth, Chem. Kristallographie **1**, 166.

[2]) E. Korrengg, ZS. f. anorgan. Chem. **91**, 194, 1915. Herrn Dr. Gossner danken wir für freundlichen Hinweis auf diese Literaturstelle.

[3]) Eine andere Deutung vgl. A. Landé, ZS. f. Phys. **2**, 87, 1920.

[4]) Vgl. z. B. M. Born, l. c., S. 22.

unendlich verdünnten wässerigen Lösungen beansprucht das Cs-Ion pro Mol um etwa 7 ccm mehr Raum als das Rb-Ion, wie der Vergleich der entsprechenden Salzlösungen übereinstimmend ergibt [1]. Weiterhin folgt aus Messungen von F. M. Jaeger [2], daß dicht oberhalb des Schmelzpunktes das M. V. der geschmolzenen Cs-Salze durchweg größer ist als das der Rb-Salze, obwohl die Schmelzpunkte der ersteren tiefer liegen als die der letzteren.

4. Die Besprechung der linearen Volumbeziehung sei noch durch folgende Bemerkung ergänzt: Im Falle strenger Additivität der M. V. wäre in den Gleichungen von der Form (3) $\alpha = 1$ und a würde die konstante Differenz der Raumerfüllung der verglichenen zwei Kationen oder Anionen angeben. Auch in Gleichung (1) (Fig. 1) kann man ja $a = 6{,}96$, das den Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinatenachse darstellt, rein mathematisch auffassen als Differenz zwischen der Raumerfüllung des Kalium- und Natriumions, in Kombination mit einem Halogenion vom Volumen Null; d. h. man könnte geneigt sein, a als die wahre Differenz zwischen den Eigenvolumina der betreffenden Ionen zu betrachten [3]. Daß diesem Differenzwert jedoch keine so einfache physikalische Bedeutung zukommt, folgt daraus, daß bei Umformung der Gleichung zu

$$V_{NaX} = \frac{1}{\alpha} V_{KX} - \frac{a}{\alpha} \tag{5}$$

die Differenz zwischen Natrium- und Kaliumion für $KX = 0$ jetzt nicht gleich $-a$, wie es bei Additivität der M. V. sein müßte, sondern gleich $-\frac{a}{\alpha} = 6{,}18$ ist. Da aber die α-Werte von 1 nicht stark abweichen, differieren auch a und $\frac{a}{\alpha}$ nicht sehr voneinander. Es verdient deshalb erwähnt zu werden, daß der Mittelwert a' zwischen a und $\frac{a}{\alpha}$, den wir in der letzten Spalte der Tabelle 5 angeben, die Eigenschaft der Additivität zeigt. Der Vergleich von Rb–K, K–Na, Na–Li ergibt für a' die Werte 3,24, 6,57, 4,04. Die Summe dieser Zahlen ist 13,85, während bei direktem Vergleich Rb–Li für a' 13,86 folgt. Ähnlich gilt J–Br = 5,05, Br–Cl = 3,06, zusammen 8,11, während J–Cl 8,13 ergibt. Wie man sich durch einfache Rechnung überzeugen kann, hängt diese Übereinstimmung, die wiederum mit Ausnahme der Cs-Salze allgemein gilt, damit zusammen, daß, wie die

[1] G. P. Baxter u. C. C. Wallace, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 70, 1916.
[2] ZS. f. anorg. Chem. **101**, 190—195, 1917.
[3] Dabei ergäbe sich, daß das Cs-Ion größer als das Rb-Ion ist.

Tabelle 5 ergibt, die Werte von α um so größer sind, je größer a ist. Bei Cäsiumsalzen gilt auch diese Symbasie von a und α nicht.

Aus der Tabelle 5 und Fig. 1 kann man auf jeden Fall entnehmen, daß die wahre Differenz der Volumina zweier Ionen wesentlich kleiner ist als der entsprechende kleinste Δ-Wert in Tabelle 2.

5. Wirkungssphäre der Ionen. Wir wollen jetzt versuchen, einen Einblick in die geometrischen Verhältnisse der Ionen im Raumgitter zu erhalten. Bekanntlich erscheinen in diesen kubischen flächenzentrierten Gittern die Alkali- und die Halogenionen in gleichem Abstand voneinander als Gitterpunkte. Wir wollen uns auf den Standpunkt der Bornschen Hypothese stellen, daß diese Ionen selbst eine kubische Struktur besitzen, d. h., daß die äußersten Elektronen die Ecken eines Kubus einnehmen. Die nächstliegende Annahme, daß in den kubischen Salzgittern diese Ionenkuben die dichteste Packung bilden, müssen wir auf Grund der Tabelle 2 von vornherein verwerfen. In diesem Falle wäre ja das Volumen eines aus zwei ungleich großen Ionen bestehenden Salzes nur von dem Volumen des größeren Ions abhängig, denn das kleinere Ion hätte in den Zwischenräumen zwischen den sich in den Kanten berührenden größeren Ionen genügend Platz. Ist also, wie in der folgenden Arbeit gezeigt wird, das K-Ion, und erst recht das Na- und das Li-Ion kleiner als das Cl-Ion, somit auch kleiner als das Brom- und Jodion, so müßte das M. V. aller Chloride vom Li bis K und ebenso aller Bromide und Jodide dieser drei Metalle untereinander gleich sein. Dafür findet man in der Tabelle 2 keine Andeutung.

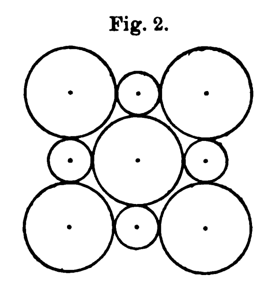
Tabelle 7.

Atomabstände der benachbarten entgegengesetzt geladenen Ionen in 10^{-8} cm.

	F	Δ	Cl	Δ	Br	Δ	J
. . .	2,019	*0,548*	2,567	*0,178*	2,745	*0,262*	3,007
Δ . . .	*0,303*	—	*0,249*	—	*0,237*	—	*0,225*
Na . . .	2,322	*0,494*	2,816	*0,166*	2,982	*0,250*	3,232
Δ . . .	*0,362*	—	*0,324*	—	*0,312*	—	*0,295*
K . . .	2,684	*0,456*	3,140	*0,154*	3,294	*0,233*	3,527
Δ . . .	*(0,20)*	—	*0,151*	—	*0,147*	—	*0,141*
Rb . . .	(2,88)	*(0,41)*	3,291	*0,150*	3,441	*0,227*	3,668
Δ . . .	*(+0,01)*	—	*—0,022*	—	*—0,033*	—	*—0,046*
Cs . . .	(2,89)	*(0,38)*	3,269	*0,139*	3,408	*0,214*	3,622

Eine andere einfache geometrische Vorstellung, die man sich bilden könnte und die als Grundlage einer Arbeit von A. Landé [1]) über denselben Gegenstand dient, beruht auf der Annahme einer die Ionenwürfel umgebenden, für ein bestimmtes Ion konstanten kugeligen Wirkungssphäre. Die Fig. 2 zeigt die in diesem Falle resultierende Struktur der Alkalihalogenide. Sie führt zu der Forderung, daß der Abstand r zwischen den Mittelpunkten zweier benachbarter, entgegengesetzt geladener Ionen der Summe der Radien der beiden Wirkungssphären gleich ist, also eine additive Größe sein müßte. Diesen Zentralabstand kann man einfach aus dem Molekularvolumen V der Salze ermitteln. Denn es gilt

Fig. 2.



$$V = 2\,N r^3 \text{ [2])},$$

wo N die Loschmidtsche Zahl pro Mol bedeutet. Daraus folgt

$$r = \sqrt[3]{\frac{V}{2 \times 6{,}06 \times 10^{23}}} = 0{,}938 \,.\, 10^{-8} \sqrt[3]{V}\,\text{cm}.$$

Die so für die verschiedenen Salze berechneten Werte von r findet man in der Tabelle 7. Die in derselben Weise wie in Tabelle 2 durchgeführte Prüfung zeigt, daß die von Landé bei einem weniger genauen Vergleich gefundene Additivität dieser Atomabstände nicht streng gilt, wobei aber die Abweichungen von der Additivität [3]) einen entgegengesetzten Sinn wie bei den Volumina aufweisen. Die Differenz zwischen dem „Radius der Wirkungssphäre" zweier Ionen fällt regelmäßig mit steigenden Dimensionen des gemeinsamen Bestandteils [4]). Wir kommen somit zu dem sehr wichtigen Resultat: Die „Wirkungssphäre" eines Ions ist keine scharf definierte Größe, sondern hängt von der Art der Betätigung des Ions ab. Wenn dies schon bei der Kombination eines Alkaliions mit zwei Halogenionen und

---

[1]) ZS. f. Phys. **1**, 191, 1920.

[2]) Der kleine Kubus mit der Kante r enthält 8 Ionen, von denen jedes 8 benachbarten Kuben angehört. Auf 1 Kubus kommt also 1 Ion, d. h. $1/2$ Mol., also pro Mol entfallen 2 N Kuben.

[3]) Auch hier gilt annähernd eine lineare Beziehung, die der bei Betrachtung der Volumina festgestellten analog ist.

[4]) Wäre r streng additiv, so ergäbe sich die in der Tabelle 2 zum Vorschein kommende Abweichung der M. V. von der Additivität mit Notwendigkeit, da die Zwischenräume zwischen den kugeligen Wirkungssphären mit deren Dimensionen wachsen. Die aus der Tabelle 7 zu ersehende Abnahme der Δ-Werte ist nicht groß genug, um diesen Effekt aufzuheben.

umgekehrt so klar zum Vorschein kommt, ist der Begriff der Wirkungssphäre bei mehr heterogener Betätigung der Ionen nur mit größter Vorsicht anzuwenden. So ist es unseres Erachtens sehr bedenklich, dem negativen Jodion eine konstante Wirkungssphäre zuzuschreiben [1]) einerseits bei der unmittelbaren Berührung mit der „Wirkungssphäre“ anderer negativer Jodionen, andererseits bei Berührung mit der „Wirkungssphäre“ verschiedener positiver Ionen. Wir halten es aber für überflüssig, hier näher auf den Begriff der Wirkungssphäre der Ionen einzugehen, da die Betrachtungsweise der folgenden Arbeit einen viel tieferen Einblick in die Verhältnisse bietet, als es dieser Begriff ermöglicht.

Zum Schluß sei erwähnt, daß die in Tabelle 7 festgestellte Nichtadditivität der „Wirkungssphären“ nicht nur zufällig für 25°, sondern auch beim absoluten Nullpunkt gilt. Zwar sind die Ausdehnungskoeffizienten der betreffenden Salze [2]), wie aus der letzten Spalte der Tabelle 1 hervorgeht, etwas voneinander verschieden [3]), auch die Steilheit des Abfalles dieser Koeffizienten zu dem Wert 0, den sie beim absoluten Nullpunkt haben, ist, wie man aus dem Verlauf der Atomwärmen der Salze schließen kann [4]), nicht ganz gleich. Dadurch ist eine gewisse, auf Grund des vorliegenden Materials schwer ganz genau anzugebende Verschiebung der Verhältnisse beim absoluten Nullpunkt zu erwarten. Doch überzeugt man sich leicht, daß die Größenordnung dieser Verschiebung zu klein ist, um den Gang der Δ-Werte in Tabelle 7 ganz zu verwischen. Für NaCl und KCl, für die alle zur Berechnung [4]) nötigen Daten bekannt sind, ergeben sich für $T = 0$ abs. statt der Werte der Tabelle 2,816 bzw. 3,140 die Werte 2,792 bzw. 3,117, deren Unterschied 0,325 nur ganz unwesentlich von dem für 25° geltenden 0,324 abweicht.

München, Juni 1920.

Chem. Lab. d. bayer. Akad. d. Wiss., physik.-chem. Abteilung.

---

[1]) Vgl. Landé, l. c.

[2]) Auch in den Ausdehnungskoeffizienten zeigt sich das anormale Verhalten der Cäsiumsalze. Während für die übrigen Salze der Tabelle die bemerkenswerte Regel gilt, daß die Ausdehnungskoeffizienten mit steigendem Atomgewicht der Halogene und mit fallendem Atomgewicht der Alkalimetalle steigen, zeigen die Cäsiumsalze nicht die kleinsten, sondern die größten Koeffizienten.

[3]) Die Unsicherheit der Werte beträgt mehrere Prozent.

[4]) Auf Grund des Satzes von E. Grüneisen (Ann. d. Phys. **55**, 371, 1918), daß der Ausdehnungskoeffizient des Salzes im betrachteten Temperaturbereich in erster Annäherung seiner Molarwärme proportional ist. Den Verlauf letzterer findet man zusammengestellt in H. Miethings Tabellen zur Berechnung des Wärmeinhaltes fester Körper. Halle 1920.

Die Ionengröße und die Gitterenergie der Alkalihalogenide.

Von **K. Fajans** und **K. F. Herzfeld.**

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 15. Juli 1920.)

1. Einleitung: Bei der Anwendung der von M. Born und A. Landé[1]) gegebenen Theorie der aus Ionen aufgebauten Kristallgitter wurden bis jezt zwei Arten von Kräften berücksichtigt: Die zwischen den Überschußladungen der Ionen entgegengesetzten Vorzeichens wirkende Anziehung, deren Potential entsprechend dem Coulombschen Gesetz umgekehrt proportional der ersten Potenz der Entfernung der Ionenmittelpunkte sich ändert und die zwischen den restlichen Neutralteilen der Ionen (vgl. weiter unten) wirkenden Abstoßungskräfte, die mit einer höheren Potenz der Entfernung abnehmen. Die potentielle Energie des Gitters wurde in der Form geschrieben[2])

$$\frac{m}{r} - \frac{q}{r^n}. \tag{1}$$

Ursprünglich wurde auf Grund der Annahme, daß die Ionen Ringgebilde vorstellen, bei dem Abstoßungspotential mit der $n = 5$. Potenz gerechnet und es konnten dabei unter gewissen Voraussetzungen die richtigen Kristalldimensionen mit leidlicher Genauigkeit wiedergegeben werden. Nachdem aber die Berechnung der Kompressibilität[3]) der Kristalle ergeben hatte, daß bei Alkalihalogeniden das Abstoßungspotential ungefähr mit der $n = 9$. Potenz der Entfernung variiert, hat Born[4]) bei der Berechnung der Gitterenergie[5]) der Kristalle nach der Formel[6])

$$U = K \frac{n-1}{n} \cdot \frac{1}{r} \tag{1'}$$

---

[1]) Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1918, S. 1048.

[2]) Wir rechnen dem thermochemischen Brauch entsprechend die potentielle Energie der Anziehung positiv. m und q sind Konstanten, r ist, wie in der vorhergehenden Arbeit von K. Fajans u. H. Grimm, ZS. f. Phys. **2**, 299—307, 1920, der Abstand zwischen den nächstbenachbarten entgegengesetzt geladenen Ionen.

[3]) Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 210, 1918.

[4]) Ebenda **21**, 13, 1919.

[5]) Unter Gitterenergie wird hier mit Born die Abnahme der Gesamtenergie verstanden, die bei der Bildung des Kristalls aus unendlich entfernten Ionen stattfindet.

[6]) K ist eine für alle Alkalihalogenide gleiche Konstante; wird U in kcal gemessen, so beträgt $K = 5{,}76 \cdot 10^{-6}$, vgl. Abschnitt 4.

für alle Alkalihalogenide[1]) mit dieser Potenz gerechnet. Die sich dabei ergebenden thermochemischen Konsequenzen stimmten in erster Annäherung mit der Erfahrung befriedigend überein[2]).

Bei der eingehenden Prüfung der Theorie zeigten aber folgende Tatsachen, daß man mit einer für alle Alkalihalogenide genau gleichen Potenz des Abstoßungspotentials nicht auskommen kann.

I. Wie aus dem Abschnitt 5 ersichtlich wird, ergibt sich aus der Kompressibilität die Potenz n für Natriumsalze um etwa $1^1/_2$ Einheiten niedriger als für Kaliumsalze.

II. Nimmt man für Natrium- und Kaliumsalze $n = 9$ an, so soll, wie F. Haber[3]) unter Heranziehung der Ionisierungsenergie der Metalldämpfe geschlossen hat, die Formel (1′) für die Gitterenergie der Na-Salze etwa um 8 kcal/Mol zu große Werte ergeben, wenn die der K-Salze als richtig angenommen werden. Nach Fajans und K. Sachtleben[4]) beträgt diese Diskrepanz bei den Chloriden 5 ± 4, bei den Fluoriden 9 ± 4 kcal.

Eine mögliche Ursache dieser Abweichungen ergibt sich sofort bei näherer Betrachtung der Bornschen Theorie[5]) der kubischen Ionenmodelle. Nach ihr stellen die äußersten Elektronenhüllen sowohl der Halogen- als auch der Alkaliionen[6]) Kuben vor, in deren acht Ecken je ein Elektron sich befindet. Haben nun das Na- bzw. das K-Ion die Kernladung 11 bzw. 19 und als einfach positiv geladene Ionen 10 bzw. 18 Elektronen, so müssen die über die Zahl 8 überschüssigen 2 bzw. 10 Elektronen innere Ringe und Hüllen bilden, die man bei der Betrachtung der Wirkung der Ionen nach außen in erster Annäherung zum Kern rechnen darf. Die positiven Ionen kann man somit als Gebilde betrachten, bestehend aus einem Kern mit der Ladung 9 und aus 8 äußeren Elektronen; entsprechend weisen die negativen Halogenionen innerhalb des äußeren Elektronenkubus einen Kern mit der Ladung 7 auf. Diese Kernladungen 9 und 7 kann man sich nun weiter zerlegt denken in $8 + 1$ positive bzw. 8 positive und 1 negative Ladung, so daß die Ionen als neutrale Kuben mit einer überschüssigen positiven bzw. negativen Kernladung angesehen werden können. Die elektrostatische Wirkung zweier solcher Ionen aufeinander kann man mit Born in folgende Summanden zerlegen:

---

1) Mit Ausnahme der Lithiumsalze.

2) K. Fajans, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 539; F. Haber, ebenda, S. 750.

3) Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1919, S. 992.

4) ZS. f. Elektrochem. 1920.

5) M. Born, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 230, 1918.

6) Mit Ausnahme des Lithiumions.



I. Die anziehende Wirkung der überschüssigen entgegengesetzten Kernladungen nach dem Coulombschen Gesetz.

II. Die abstoßende Wirkung der neutralen Kuben aufeinander, deren Potential, wie Born zeigte[1]), bei Reihenentwickelung mit einem Gliede

$$c' \frac{k^4 . a^4}{r^9} \tag{2}$$

beginnt, wo k und a die Radien der um den Kation- bzw. den Anionkubus umschriebenen Kugeln sind, während r der Abstand zwischen den Mittelpunkten der Ionen bedeutet. Die Konstante c' hängt von der gegenseitigen Lage der Kuben ab.

III. Die Wirkung der überschüssigen Kernladungen auf den neutralen Teil des anderen Ions, deren Potential mit einem Glied von der Form[2])

$$c'' \frac{k^4}{r^5} \quad \text{bzw.} \quad c'' \frac{a^4}{r^5}$$

beginnt. Das Vorzeichen und die Größe der Konstante c'' hängt wiederum von der Lage der punktförmigen Ladung in bezug auf den Kubus ab. Stehen z. B. zwei Kuben parallel zueinander und geht die die zwei Kerne verbindende Gerade durch die Mitte der Kubusflächen, so ist, wie man durch Rechnung leicht findet, die Wirkung der punktförmigen überschüssigen Ladung des einen Ions auf den neutralen Kubus des anderen Ions dem Vorzeichen nach gleich der Wirkung dieser Ladung auf den positiven Kern des neutralen Kubus, d. h. die überschüssige positive Ladung des Kations stößt den neutralen Kubus des Anions ab, die überschüssige negative Ladung des Anions zieht den neutralen Kubus des Kations an. Wie man aus der Formel (3) sieht, heben sich diese Wirkungen nur dann auf, wenn $a = k$ ist, sonst kommt, wie Born hervorgehoben hat, in den Ausdruck für das Potential ein Glied von der Form[3])

$$c'' \frac{k^4 - a^4}{r^5} \tag{3}$$

hinzu. Qualitativ ist sofort einzusehen, daß man hoffen konnte, durch Berücksichtigung dieses Gliedes die oben erwähnten zwei Unstimmigkeiten zu beheben, die der Vergleich der Kaliumsalze mit den Natriumsalzen ergab. Der Einfachheit halber sei ein fiktives Kaliumhalogenid KX, in dem $k_K = a_X$ ist, mit dem entsprechenden Natrium-

---

1) l. c. Formel (23).
2) l. c. Formel (4).
3) Das positive Vorzeichen entspricht der Anziehung.

halogenid verglichen. Da $k_K > k_{Na}$ ist, wird $k_{Na} < a_X$. Das Glied (3) verschwindet für das KX, das Potential der Abstoßung hängt für dieses Salz nur von dem Glied (2) ab. Dann gilt die Potenz $n = 9$ auch in Gl. (1'). Für NaX kommt jedoch das Glied (3) als zusätzliches Abstoßungspotential mit der 5. Potenz hinzu, die „mittlere Potenz" wird erniedrigt, was in Übereinstimmung mit der unter I besprochenen Tatsache steht. Auch die Gitterenergie wird für NaX kleiner, als der Gl. (1') für $n = 9$ entspricht. Das ist sowohl daraus ersichtlich, daß U mit Verkleinerung von n fällt, als auch daraus, daß die zusätzliche Abstoßung nach (3) eine Verminderung der Gitterenergie bedingt.

Eine quantitative Verwertung des Gliedes (3) war aber nicht möglich, solange man nicht über die Größen k und a, d. h. über die wirklichen Dimensionen der Ionenkuben orientiert war. Wir haben deshalb letzteres Problem einer eingehenden Behandlung vom Standpunkte der kubischen Ionenmodelle unterzogen, in der Hoffnung, auch die in der vorhergehenden Arbeit von Fajans und Grimm[1]) besprochenen empirischen Gesetzmäßigkeiten, die zwischen den Molekularvolumina der verschiedenen Alkalihalogenide bestehen, auf ihre tieferen Ursachen zurückführen zu können. Daß man auch bei der Behandlung des letzteren Problems nicht mit dem einen Coulombschen Anziehungs- und dem einen Abstoßungsglied (2) des Potentials auskommen kann, schien die im Falle der Gleichheit der Kristallstruktur der Rubidium- und Cäsiumsalze sehr merkwürdig erscheinende Tatsache zu zeigen, daß die zwei verschieden großen Ionen Rb^+ und Cs^+ mit einem fiktiven Halogen Y (zwischen F und Cl) Salze von genau dem gleichen Volumen[2]), also auch dem gleichen Abstand r zwischen benachbarten Ionen ergeben müßten. Wenn auch die nähere Auswertung der Koeffizienten c' und c'' gezeigt hat, daß die Theorie nicht imstande ist, dem betrachteten Verhalten von Rb und Cs gerecht zu werden (vgl. Abschnitt 3), ist es doch von Interesse darauf hinzuweisen, daß im Falle der Gültigkeit anderer Koeffizienten die Berücksichtigung des Gliedes (3) eine solche Singularität möglich erscheinen läßt. Denken wir uns zwei etwas verschiedene Kationen mit dem gleichen Anion, und zwar soll $k_1 > k_2 > a$ sein, wie es z. B. für den Fall des Cs, Rb[3]) und des fiktiven Halogens Y nach

---

[1]) l. c.

[2]) l. c., Abschnitt 3.

[3]) Inwieweit noch die Annahme von acht Elektronen in der äußersten Hülle der zu den großen Perioden des periodischen Systems gehörenden Ionen des Rb, Cs, Br und J berechtigt ist, muß dahingestellt bleiben.

Abschnitt 3 in der Tat zutrifft. Infolge der Gleichheit von r ist die Coulombsche Anziehung für CsY und RbY gleich. Die Abstoßung laut dem Gliede (2) ist für k_1 größer, das Glied (3) ergibt in beiden Fällen Anziehung, die aber wiederum für k_1 größer ist als für k_2, so daß ein Ausgleich mit der stärkeren Abstoßung und somit Gleichgewicht in beiden Fällen prinzipiell möglich erscheint.

2. Allgemeiner Ausdruck für die potentielle Energie der Alkalihalogenide. Den weiteren Berechnungen liegen folgende Voraussetzungen zugrunde:

I. In den Gittern kehren sich die nächstbenachbarten parallel zueinander stehenden Ionenkuben ihre Flächen symmetrisch zu.

II. Die Betrachtung gilt für den absoluten Nullpunkt der Temperatur, so daß Bewegungen der ganzen Kuben nicht berücksichtigt werden.

III. Die Elektronen werden als ruhend in den Eckpunkten der Kuben und die Kuben als undeformiert[1]), d. h. ein bestimmtes Ion in allen Gittern als gleich groß angenommen.

IV. Die Anordnung der im Innern der äußersten Kuben befindlichen Elektronen wird nicht berücksichtigt, sondern diese werden dem Kern zugerechnet und somit die Kationen (vgl. Einleitung) als neutrale Kuben mit einer überschüssigen zentralen positiven, die Anionen entsprechend mit negativer Ladung versehen betrachtet.

V. Während für die Coulombsche Wirkung der punktförmigen Überschußladungen das Madelung-Bornsche Gitterpotential eingesetzt wird, wurde bei den übrigen mit einer höheren Potenz der Entfernung abnehmenden Kräften die Wirkung jedes Ions nur auf die es unmittelbar umgebenden 26 Ionen in Rechnung gezogen. Die Reihenentwickelung wird bei dem Gliede mit der 9. Potenz abgebrochen, bei den Wirkungen IIα, β und γ bereits bei dem Glied mit der fünften Potenz.

Die Vernachlässigung der inneren Struktur der Kuben (IV) und besonders die Nichtberücksichtigung der zurzeit noch nicht genau zu übersehenden Bewegungen der Elektronen bedingen, daß die in dieser Arbeit für die Dimensionen der Ionen erhaltenen Resultate keinen Anspruch erheben können, als endgültige Lösung des Problems zu gelten. Wie uns aber Herr Thirring freundlichst mitgeteilt hat, würde z. B. im Falle der Bewegungen der Elektronen, wie sie etwa

[1]) Die in der interessanten Arbeit von W. Schottky (Phys. ZS. **21**, 232, 1920) geforderte Deformation der Ionen ist noch nicht berechenbar.



in den Würfelringatomen nach Landé[1]) anzunehmen wären, der Koeffizient im Glied (2) nur um 20 Proz. geändert werden, so daß die in der 4. Potenz vorkommenden Ionengrößen k und a eine nur geringe Änderung erfahren würden. Wir halten es deshalb für lohnend, die Rechnung unter den vereinfachten Annahmen durchzuführen, um wenigstens in erster Annäherung über die wirklichen Ionendimensionen und besonders über ihre Abstufung bei verschiedenen Ionen orientiert zu sein.

Es sei nochmals erwähnt, daß dem thermochemischen Gebrauch gemäß die nach außen abgegebene Energie positiv gerechnet wird, so daß die potentielle Energie der elektrischen Anziehung mit positivem, die der Abstoßung mit negativem Vorzeichen angegeben wird.

Es werden, wie in der Einleitung, der Abstand der Mittelpunkte zweier nächstbenachbarter ungleichnamigen Ionen mit r, der Radius der dem Elektronenkubus umschriebenen Kugel beim Anion mit a, beim Kation mit k bezeichnet. Dann setzt sich die gesamte potentielle Energie des Gitters, dividiert durch die Anzahl Paare Anion + Kation, aus folgenden Teilen zusammen:

I. Die potentielle Energie der positiven Überschußladung des Kations und der negativen des Anions[2])

$$\frac{1{,}742\, e^2}{r}. \tag{4}$$

II a. Die potentielle Energie des neutralen Würfels des Kations auf die Überschußladungen der anderen Ionen[3]). Hierbei wird die Entwickelung weiter getrieben als bei Born, nämlich bis zum Glied mit $\frac{1}{r^9}$. Es ist das Potential eines Würfels auf eine Punktladung[4])

$$k^4 \frac{e^2}{r^5} \sum P_4 + k^6 \frac{e^2}{r^7} \sum P_6 + k^8 \frac{e^2}{r^9} \sum P_8. \tag{5}$$

---

[1]) A. Landé, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 653, 1919.

[2]) Vgl. M. Born, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 14, 1919, Formel (5). Dort ist $\delta = 2r$, also steht dort $\frac{N \cdot 13{,}94\, e^2}{8r} = Ne^2 \cdot \frac{1{,}742}{r}$. Vgl. auch A. Reis, ZS. f. Phys. **1**, 294, 1920.

[3]) Born, ebenda **20**, 235, 1918.

[4]) Die P_n sind wie bei Born Kugelfunktionen, ihr Argument der Kosinus des Winkels zwischen zwei Geraden, die vom Mittelpunkt des betrachteten Ions einerseits zu einem Elektron desselben Ions, andererseits zum Mittelpunkt des anderen Ions, in dem die Überschußladung sitzt, führen. Die Summation ist über alle Elektronen des Ions auszudehnen.

α) Für die nächsten Nachbaranionen, d. h. für diejenigen, die dem Kation die Flächen zukehren, erhält man dann

$$\frac{k^4 e^2}{r^5}\left(\frac{14}{9}\cdot 2-\frac{16}{9}\frac{k^2}{r^2}-\frac{11}{9}\frac{k^4}{r^4}\right). \tag{6}$$

Da bei den betrachteten Gittern 6 solcher Nachbarionen vorhanden sind, ist der Ausdruck (6) mit 6 zu multiplizieren.

Ferner berücksichtigen wir für das erste Glied der Formel (5) noch:

β) Die Wirkung auf die positiven Überschußladungen der 12 Kationen, die dem betrachteten Kation die Kanten zukehren. Die Wirkung eines solchen ist nach Born, l. c., S. 235, Formel (4)

$$-\frac{14}{9}e^2k^4\frac{5\left(\frac{1}{4}+\frac{1}{4}\right)-3}{(\sqrt{2})^5 r^5}=\frac{14}{9}\cdot\frac{1}{8\sqrt{2}}\frac{e^2k^4}{r^5}. \tag{7}$$

Das ist mit 12 zu multiplizieren.

γ) Die Wirkung auf die negative Überschußladung der 8 Anionen, die dem Kation die Ecken zukehren. Für diese gilt

$$8\cdot\frac{14}{9}e^2k^4\frac{5\left(\frac{1}{9}+\frac{1}{9}+\frac{1}{9}\right)-3}{(\sqrt{3})^5 r^4}=-8\cdot\frac{14}{9}\frac{4}{27\sqrt{3}}\frac{e^2k^4}{r^5}. \tag{8}$$

b) Entsprechendes gilt mit entgegengesetzten Vorzeichen für die Wirkung des neutralen Anionwürfels auf die Überschußladungen der umgebenden Ionen.

II. Liefert daher zur potentiellen Energie den Beitrag:

$$\frac{e^2}{r^5}\left\{\frac{14}{9}\left(12+\frac{12}{8\sqrt{2}}-\frac{8.4}{27\sqrt{3}}\right)(k^4-a^4)-\frac{6.16}{9}\cdot\frac{k^6-a^6}{r^2}-\frac{6.11}{9}\cdot\frac{k^8-a^8}{r^4}\right\}. \tag{9}$$

III. Die potentielle Energie der Abstoßung der neutralen Kuben. Hier erhält man nach Born[1]), l. c., S. 237 und 238, Formeln (14), (17), (19) und (23), bei Berücksichtigung der 26 Nachbarn wie unter II

---

[1]) Hierbei ist ein Fehler in (14), Born, l. c., zu korrigieren. In $\psi_i^{(1)}$ und $\psi_i^{(3)}$ ist der Faktor 5 mit einem Minuszeichen zu versehen. In die Formel ist einzusetzen: Im Fall a) $\alpha=\pm 1$, $\beta=0$, $\gamma=0$. Im Fall β) $\alpha=\pm\frac{1}{\sqrt{2}}$, $\beta=\pm\frac{1}{\sqrt{2}}$, $\gamma=0$. Im Fall γ) $\alpha=\pm\frac{1}{\sqrt{3}}$, $\beta=\pm\frac{1}{\sqrt{3}}$, $\gamma=\pm\frac{1}{\sqrt{3}}$ und über alle Zeichenkombinationen zu summieren. Einfacher erhält man die Faktoren aus einer allgemeinen Formel, die Herr H. Thirring demnächst veröffentlichen wird und für deren Mitteilung wir ihm zu Dank verpflichtet sind.

α) für die 6 nächsten Ionen der entgegengesetzten Art

$$-6 \cdot \frac{14}{9} \cdot 440 \frac{e^2 k^4 a^4}{r^9}, \tag{10}$$

β) für die 12 Ionen der gleichen Art, die die Kanten einander zukehren, wobei die Werte für Anion und Kation addiert werden müssen, jede Kombination aber nur halb zu rechnen ist,

$$-6 \cdot \frac{14}{9} \cdot \frac{495}{2} e^2 \frac{k^8 + a^8}{(\sqrt{2})^9 r^9}, \tag{11}$$

γ) für die 8 Ionen entgegengesetzter Art, die einander die Ecken zukehren,

$$-8 \cdot \frac{14}{9} \cdot \frac{3520}{27 (\sqrt{3})^9} \cdot \frac{e^2 k^4 a^4}{r^9}. \tag{12}$$

Das Gesamtpotential des Gitters, das 1 Mol des Salzes enthält, dividiert durch N, wird somit

$$\left.\begin{aligned} \Phi = \frac{1{,}742\, e^2}{r} + \frac{14}{9} \cdot 12{,}376\, e^2 \frac{k^4 - a^4}{r^5} - \frac{32}{3} e^2 \frac{k^6 - a^6}{r^7} \\ - \frac{14}{9} \frac{e^2}{r^9} \{4{,}714\,(k^8 - a^8) + 2647{,}4\, k^4 a^4 + 65{,}630\,(k^8 + a^8)\}. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Die Gleichgewichtsbedingung wird

$$\left.\begin{aligned} -\frac{d\Phi}{dr} = \frac{1{,}742\, e^2}{r^2} + \frac{5 . 14 . 12{,}376}{9} e^2 \frac{k^4 - a^4}{r^6} - \frac{7 . 32}{3} e^2 \frac{k^6 - a^6}{r^8} \\ - \frac{14\, e^2}{r^{10}} (70{,}344\, k^8 + 60{,}916\, a^8 + 2647{,}4\, a^4 k^4) = 0. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

3. Absolute Größe der Ionenkuben. Gl. (14) enthält außer numerischen Faktoren und den experimentell zugänglichen Werten von r die Unbekannten a und k. Für die Chloride, Bromide und Jodide des Na, K und Rb liegen exakte gut miteinander vergleichbare Werte von r vor[1]), so daß man 9 Gleichungen mit 6 Unbekannten aufstellen kann[2]) und dadurch die Möglichkeit der Prüfung hat, ob die Gl. (14) den Tatsachen entspricht. Wegen der sehr komplizierten Form der Gl. (14) war uns aber eine direkte Lösung der Gleichungen nicht möglich und man war aufs Probieren angewiesen. Da sich über die relative Größe einiger Ionen von vornherein plausible Annahmen machen lassen, wurde zunächst die Gl. (14) in eine

---

1) Vgl. Tabelle 7 der vorhergehenden Arbeit.

2) Unter Heranziehung des NaF und KF hat man 11 Gleichungen mit 7 Unbekannten.

Form gebracht, die das Verhältnis $\frac{a}{k}$ enthält. Multipliziert man Gl. (14) mit $\frac{r^{10}}{k^8}$, setzt $\frac{r^2}{k^2} = y$, $\frac{a^2}{k^2} = x$ und ordnet um, so erhält man

$$\left.\begin{aligned} y^4 + 55{,}257\,(1 - x^2)\,y^2 - 42{,}863\,(1 - x^3)\,y \\ = 489{,}56\,x^4 + 21\,276\,x^2 + 565{,}34. \end{aligned}\right\} \qquad (15)$$

Auch diese Gleichung ist noch zu kompliziert, um bei direkter Diskussion irgend etwas zu ergeben. Es wurden daher für eine Reihe vorgegebener Werte von $\sqrt{x} = \frac{a}{k}$ die Werte von $\sqrt{y} = \frac{r}{k}$ zahlenmäßig ausgerechnet (hierbei sind die $\sqrt{x}$-Werte der bequemeren Rechnung halber so gewählt, daß x^2 eine einfache Zahl gibt). Das Resultat findet sich in den ersten zwei Spalten der folgenden Tabelle:

Tabelle 1.

$\frac{a}{k}$	$\frac{r}{k}$	$\left(\frac{r}{k}\right)_l$	$\Delta = 1000\left[\left(\frac{r}{k}\right)_l - \frac{r}{k}\right]$
0,820	3,070	3,087	+ 17,0
0,9147	3,3013	3,3029	+ 1,6
1,0000	3,4963	3,4978	+ 1,5
1,1067	3,7427	3,7416	— 1,1
1,1892	3,9318	3,9302	— 1,6
1,4142	4,4445	4,4444	— 0,1
1,5651	4,7892	4,7892	0,0
1,7320	5,1830	5,1710	— 12,0
2,0000	5,8279	5,7832	— 44,7
2,1148	6,1119	6,0454	— 66,5
2,3403	6,6777	6,5510	— 126,7
3,1623	8,8292	8,439	— 390

Trägt man die Werte von $\frac{r}{k}$ gegen $\frac{a}{k}$ graphisch auf, so zeigt sich, daß der zweite bis sechste Wert so genau auf einer Geraden liegen, daß die Abweichungen wesentlich kleiner sind als die bis zu etwa 1 Prom. zu schätzenden Beobachtungsfehler von r. Da es keinen Zweck hat, die Rechnung genauer zu führen, als wie diesen Fehlern entspricht, so kann man innerhalb des Intervalls von 0,91 bis 1,6 für $\frac{a}{k}$ und 3,3 bis 4,8 für $\frac{r}{k}$ die genaue Formel (14, 15) durch eine lineare Interpolationsgleichung ersetzen, die sich zu

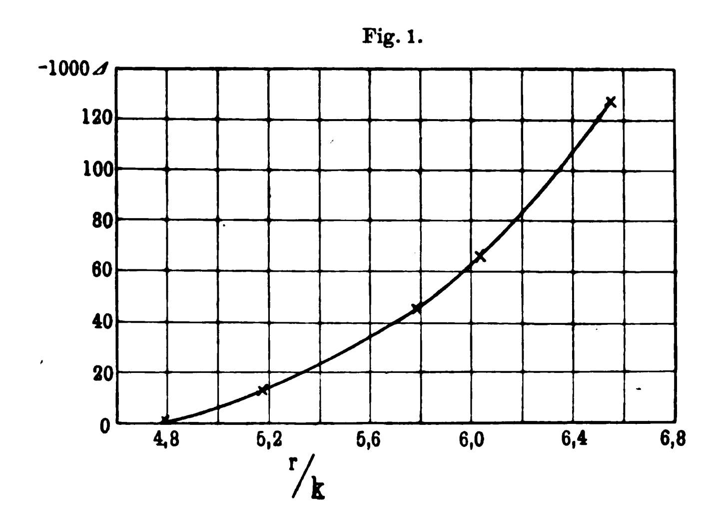
$$\frac{r}{k} = 2{,}2854 \cdot \frac{a}{k} + 1{,}2124 \quad \text{oder} \quad \underline{r = 2{,}2854\,a + 1{,}2124\,k} \qquad (16)$$

ergibt. Die aus ihr berechneten Werte $\left(\frac{r}{k}\right)_l$ enthält die dritte Spalte, die vierte enthält

$$\varDelta = 1000\left[\left(\frac{r}{k}\right)_l - \frac{r}{k}\right], \tag{17}$$

die tausendfachen Abweichungen zwischen den aus der linearen und aus der exakten Gl. (15) berechneten Werten und beweist unsere Angabe über die Genauigkeit der linearen Gleichung. Für die größeren $\frac{a}{k}$ wurde in Fig. 1 $\varDelta$ als Funktion von $\frac{r}{k}$ graphisch aufgetragen. Wie die Tabelle zeigt, führt somit die komplizierte Gl. (14)

Fig. 1.



bemerkenswerterweise zu dem einfachen Resultat, daß für das erwähnte Intervall von $\frac{a}{k}$ bzw. $\frac{r}{k}$ der Wert von r sich additiv aus einem vom Anion herrührenden Summanden $2{,}2854\,a$ und einem vom Kation herrührenden $1{,}2124\,k$ zusammensetzen läßt, während außerhalb dieses Intervalls kleine systematische Abweichungen von der Additivität zu erwarten sind. Daraus ist schon ersichtlich, daß die Gl. (14) wenigstens in erster Annäherung den tatsächlichen in der Tabelle 7 der vorhergehenden Arbeit zum Vorschein kommenden Verhältnissen entsprechen dürfte. Es sei bereits hier hervorgehoben, daß auf Grund der Gl. (16) wegen des höheren Faktors bei a die Vergrößerung der Dimensionen des Anions einen beinahe doppelt so starken Einfluß auf den Gitter-

abstand im Kristall hat als die gleiche Vergrößerung des Kations. Das rührt daher, daß eine Vergrößerung des Anions sowohl im Glied (2) mit der 9. Potenz als im Glied (3) mit der 5. Potenz eine Zunahme der Abstoßung, eine Vergrößerung des Kations dagegen nur im Glied (2) eine Zunahme der Abstoßung, dagegen im Glied (3) eine Zunahme der Anziehung bewirkt.

Um nun diese allgemeinen Resultate auf die in Frage kommenden Salze anzuwenden, machen wir eine Annahme über das Verhältnis $\frac{a}{k}$ in KCl. Die betreffenden Ionen haben nach den gemachten Voraussetzungen weitgehend die gleiche Struktur [1]) und unterscheiden sich nur dadurch, daß die Kernladung beim K-Ion (19) höher ist als beim Cl-Ion (17), wodurch die äußerste Elektronenhülle des K^+ etwas stärker zusammengezogen sein wird als die des Cl^-, so daß gilt $a_{Cl} > k_K$. Wir wollen der Reihe nach annehmen $\frac{a_{Cl}}{k_K} = 1,1;\ 1,2;\ 1,3.$

Für $\frac{a_{Cl}}{k_K} = 1,1$ erhält man

$$r_{KCl} = 1,2124\, k_K + 1,1 \,.\, 2,2854\, k_K = 3,140\ ^{2)}.$$

Daraus folgt

$$k_K = 0,8427, \quad a_{Cl} = 0,9270.$$
$$1,2124\, k_K = 1,0216, \quad 2,2854\, a_{Cl} = 2,1184.$$

Da für das betreffende Verhältnis $\frac{a}{k}$ die Werte von r im linearen Teil liegen, bedürfen die für k und a erhaltenen Zahlen keiner Korrektur. Nun ist $r_{KBr} = 3,294$ und $r_{KJ} = 3,527$. Es liegt also für den erhaltenen Wert von k_K auch bei diesen zwei Salzen $\frac{r}{k} = 3,91$ und 4,18 im linearen Intervall, so daß man auf diese Salze ohne weiteres die Gl. (16) anwenden darf und erhält

$$r_{KBr} = 1,0216 + 2,2854\, a_{Br} = 3,294,$$

---

[1]) In diesem Falle gilt dies wohl nicht nur für die äußerste Elektronenhülle, sondern auch für die Anordnung der zwischen dieser und dem Kern liegenden Elektronen.

[2]) Den Faktor 10^{-8} lassen wir fort. Da unsere Rechnung für den absoluten Nullpunkt gilt, müßte man eigentlich die Werte von r für $T = 0$ einsetzen. Da aber diese Werte für die meisten der in Rechnung gezogenen Salze unbekannt sind, haben wir es vorgezogen, durchweg die für $T = 25^0$ C geltenden Zahlen zu verwenden. Würde man für KCl statt $r = 3,140$ $r_{T=0} = 3,117$ (vgl. Fajans u. Grimm) benutzen, so erhielte man für k_K und a_{Cl} Werte, die um weniger als 1 Proz. von den obigen abweichen.

woraus folgt

$$2{,}2854\, a_{Br} = 2{,}2724, \quad a_{Br} = 0{,}9943$$

und entsprechend

$$2{,}2854\, a_J = 2{,}5054, \quad a_J = 1{,}0963.$$

Aus den für a_{Cl}, a_{Br}, a_J erhaltenen Werten und $r_{NaCl} = 2{,}816$, $r_{NaBr} = 2{,}982$, $r_{NaJ} = 3{,}232$ können jetzt drei Werte für k_{Na} ermittelt werden. Aus r_{NaJ} würde sich z. B. auf Grund der Gl. (16) berechnen $r_{NaJ} = 1{,}2124 \,.\, k'_{Na} + 2{,}5054 = 3{,}232$, also $k'_{Na} = 0{,}5996$. Da aber $\frac{r}{k'} = 3{,}232 : 0{,}5996 = 5{,}390$ außerhalb des Gebietes der Linearität liegt, wird aus der Fig. 1 die entsprechende Korrektur $-0{,}021$ abgelesen. Man erhält den korrigierten Wert $\frac{r'}{k'} = 5{,}369$, daraus $r' = 3{,}219$, mit welchem Wert man das Verfahren wiederholt. Man findet so schließlich aus

	Na J	Na Br	Na J
k_{Na}	0,586	0,580	0,574

Es resultiert also ein deutlicher Gang, so daß die Annahme $\frac{a_{Cl}}{k_K} = 1{,}1$ den Tatsachen nicht voll gerecht wird. Die ganze Rechnung wurde deshalb unter der Annahme $\frac{a_{Cl}}{k_K} = 1{,}3$ wiederholt. Man erhält so

$$k_K = 0{,}7507, \quad a_{Cl} = 0{,}9758, \quad a_{Br} = 1{,}0432, \quad a_J = 1{,}1451.$$

Dann findet man aus

	Na Br	Na Cl
k_{Na}	0,449	0,458

Es ergibt sich also ein Gang nach der umgekehrten Richtung wie vorher. Es wurde deshalb angenommen

$$\underline{a_{Cl} : k_K = 1{,}2,}$$

wobei sich ergibt

$$\underline{k_K = 0{,}7939} \qquad \underline{a_{Cl} = 0{,}9527} \qquad \underline{a_{Br} = 1{,}021} \qquad \underline{a_J = 1{,}122}$$

$1{,}2124\, k_K = 0{,}9626$ $2{,}2854\, a_{Cl} = 2{,}1774$ $2{,}2854\, a_{Br} = 2{,}3314$ $2{,}2854\, a_J = 2{,}5644$

Es folgt nun aus

	Na Cl	Na Br	Na J	Mittel
$\underline{k_{Na}}$	0,517	0,517	0,517	<u>0,517</u>
$1{,}2124\, k_{Na}$				0,627

Jetzt ist kein Gang der k_{Na}-Werte zu beobachten, so daß auf Grund der zuletzt gemachten Annahme die Dimensionen der Kalium- und Natriumsalze durch die theoretische Gl. (14) vollkommen wieder-

gegeben werden. Es sei noch erwähnt, daß r von NaCl, NaBr, und NaJ außerhalb des linearen Intervalls Gl. (16) liegt. Nun seien mit den für die drei Halogene erhaltenen a-Werten die k-Werte für Rb und Cs berechnet. Man findet aus

	RbCl	RbBr	RbJ	Mittel [1])
k_{Rb}	0,918	0,915	0,910	0,914
$1{,}2124\, k_{Rb}$				1,108

aus

	CsCl	CsBr	CsJ
k_{Cs}	0,901	0,888	0,872

Es ergibt sich also bei k_{Rb} ein ganz schwacher Gang, der auch dann nicht zum Verschwinden zu bringen ist, wenn man für $a_{Cl}:k_K$ die anderen zwei Werte annimmt. Näheres darüber wird bei der Diskussion der Tabelle 3 gesagt werden.

Der Gang bei k_{Cs} ist wesentlich größer. Nun läßt sich leicht zeigen, daß die Gl. (14) dem merkwürdigen in der vorhergehenden Arbeit diskutierten und in der Einleitung erwähnten Verhalten der Cs-Salze nicht gerecht wird, denn sie läßt nicht zu, daß zwei verschiedene Kationen mit demselben Anion Salze von gleichem r ergeben. Zum Nachweis dividieren wir Gl. (14) durch $\frac{a^8}{k^8}$, setzen $\frac{r^2}{a^2} = u$, $\frac{k^2}{a^2} = v$ und ordnen nach Potenzen von v

$$\left.\begin{array}{l} 565{,}34\, v^4 + 42{,}863\, u\, v^3 + v^2 (21276 - 55{,}257\, u^2) \\ \quad + (489{,}56 - 42{,}863\, u + 55{,}257\, u^2 - u^4) = 0. \end{array}\right\} \qquad (18)$$

Unsere Frage ist, ob es einen Wert von $u \left(= \frac{r^2}{a^2}\right)$ gibt, für den die Gl. (18) zwei positive Wurzeln $v \left(= \frac{k^2}{a^2}\right)$ hat. Nun sagt ein Satz der Algebra [2]): Damit eine Gleichung zwei positive Wurzeln hat, müssen in ihr mindestens zwei Zeichenwechsel auftreten. Man sieht aber sofort, daß dies nur dann möglich ist, wenn der erste Klammerausdruck kleiner als Null, der zweite größer als Null ist. Die erste Forderung ergibt $u^2 > \frac{21\,276}{55{,}26} \sim 385$, dies widerspricht aber der zweiten Forderung. Folglich hat die Gleichung höchstens eine positive Wurzel.

Dieses Ergebnis scheint uns eine weitere Stütze für die in der vorhergehenden Arbeit geäußerten Vermutung zu sein, daß die be-

[1]) Bei den drei Rubidiumsalzen liegt also $\frac{a}{k}$ im linearen Gebiet.

[2]) Vgl. z. B. H. Weber, Kleines Lehrbuch der Algebra, S. 154. Braunschweig 1912.

treffenden Cs-Salze mit den übrigen Alkalihalogeniden in ihrer Struktur nicht vergleichbar sind. Wir werden deshalb die Cs-Salze von der weiteren Betrachtung ausschließen.

Es sei noch das a für das Fluorion berechnet aus den Werten $r_{NaF} = 2{,}322$ und $r_{KF} = 2{,}684$ [1]).

Man findet aus

	NaF	KF	Mittel
a_F	0,742	0,753	0,75
$2{,}285\, a_F$			1,71

In Anbetracht der den Werten von r anhaftenden Unsicherheit ist die Übereinstimmung der zwei Zahlen nicht unbefriedigend.

In der Tabelle 2 seien die für die Radien der den Ionenwürfeln umschriebenen Kugeln erhaltenen Werte, in der Tabelle 3 die daraus auf Grund der Gl. (16) und einer entsprechenden Korrektionskurve [2]) zurückgerechneten Atomabstände in den binären Salzen zusammengestellt, wobei die experimentellen Werte eingeklammert beigefügt sind.

Tabelle 2. Ionenradien in 10^{-8} cm.

	k		a
Na	0,517	F	0,75
K	0,794	Cl	0,953
Rb.	0,914	Br	1,021
		J	1,122

Tabelle 3. Atomabstände in 10^{-8} cm.

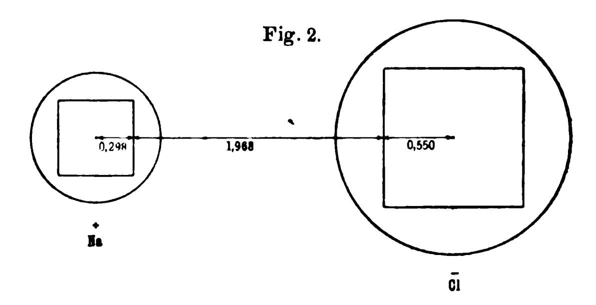
		F	Cl	Br	J
Berechnet	Na	2,34	2,817	2,980	3,231
Beobachtet		(2,32)	(2,816)	(2,982)	(3,232)
Berechnet	K	2,67	3,141	3,295	3,527
Beobachtet		(2,68)	(3,140)	(3,294)	(3,527)
Berechnet	Rb	—	3,286	3,440	3,672
Beobachtet		—	(3,291)	(3,441)	(3,668)

[1]) Auch bei NaF und KF entspricht $\frac{r}{k}$ noch dem linearen Intervall.

[2]) Man erhält sie analog der Fig. 1 aus der Tabelle 1, indem man Δ gegen $\left(\frac{r}{k}\right)_l$ aufträgt.

Tabelle 3 bestätigt das auf Grund der obigen Ableitungen zu erwartende Resultat, daß die Übereinstimmung der berechneten Atomabstände mit den experimentellen bei den Natrium- und Kaliumsalzen innerhalb der Versuchsfehler vollkommen ist, so daß die Theorie den n der vorhergehenden Arbeit hervorgehobenen Abweichungen der r-Werte von der Additivität gerecht wird. Bei den Rubidiumsalzen zeigen sich ganz kleine systematische Abweichungen zwischen $r_{\text{ber.}}$ und $r_{\text{beob.}}$, die die Messungsfehler eben überschreiten. Die Differenz zwischen den berechneten Atomabständen in den einander entsprechenden K- und Rb-Salzen ist ja konstant, da das r für die betreffenden sechs Salze der linearen Gl. (16) entspricht, der kleine Abfall dieser Differenz von Cl bis J bei den experimentellen Werten wird also von der Theorie nicht wiedergegeben. Bedenkt man aber die zum Teil sicherlich nicht ganz zutreffenden Voraussetzungen der Rechnung und den Umstand, daß die experimentellen Werte nicht auf den absoluten

Fig. 2.



Nullpunkt bezogen sind, so wird man eher den Zufall mit dafür verantwortlich machen müssen, daß die Theorie so weitgehend den Tatsachen entspricht, als sich über diese kleine Abweichung wundern dürfen.

Aus den soeben genannten Gründen können die Zahlen der Tabelle 2 keinen sehr hohen Grad der Genauigkeit beanspruchen. Wir halten es aber für sehr wahrscheinlich, daß sie von den wirklichen Dimensionen der Ionen nicht stark abweichen. Es verdient besonders hervorgehoben zu werden, daß im Gegensatz zu der von Landé[1]) geäußerten Vermutung die Ionenkuben im Kristall nicht sehr nahe aneinanderkommen. Die Fig. 2 stellt einen Querschnitt durch zwei nächstbenachbarte sich die Kubenflächen zukehrende Ionen in NaCl vor und man sieht, daß die nächste Entfernung 1,968 Å zwischen den Flächen mehr als doppelt so groß ist als die Summe 0,848 Å der

[1]) A. Landé, ZS. f. Phys. 1, 191, 1920.

halben Kantenlängen [1]) beider Ionen und 0,7 des ganzen Atomabstandes 2,816 Å bildet.

Von Interesse ist noch der Vergleich der Dimensionen derjenigen Ionen, die nach den Voraussetzungen des Abschnittes 2 die gleiche Zahl und Anordnung der Elektronen besitzen und sich nur um zwei Elementarquanten in ihrer Kernladung unterscheiden, d. h. der Ionenpaare Na–F, K–Cl, Rb–Br. Aus der Tabelle 2 findet man für das Verhältnis der Radien der entsprechenden Kugeln

$$\frac{\mathrm{F}}{\mathrm{Na}} = 1{,}45\ ^{2)}, \quad \frac{\mathrm{Cl}}{\mathrm{K}} = 1{,}20, \quad \frac{\mathrm{Br}}{\mathrm{Rb}} = 1{,}12. \tag{19}$$

In allen Fällen ist somit, wie es sein muß, das die größere Kernladung besitzende Kation kleiner als das entsprechende Anion. Es ist auch durchaus plausibel, daß, wie aus der Abnahme des Quotienten in der angeführten Reihe hervorgeht, die konstante Differenzladung von zwei Elementarquanten sich um so weniger bemerkbar macht, je mehr Elektronen zwischen dem Kern und den äußersten Elektronenhüllen sich befinden [3]).

Zum Schluß dieses Abschnittes seien die erhaltenen Ionendimensionen mit den zuletzt [4]) auf anderen Wegen ermittelten verglichen. Die nächste Übereinstimmung ergibt sich mit den von Born [5]) aus seiner geistreichen Theorie der Beweglichkeit elektrolytischer Ionen abgeleiteten und von ihm nur als Schätzung der Größenordnung angesehenen Ionenradien. So findet Born z. B. für $k_{\mathrm{Na}} = 0{,}51$ gegen 0,517 Å bei uns. Die größte Differenz zeigt sich bei a_{Cl}, für die bei Born 0,73, bei uns 0,953 Å resultiert. Die von Landé (l. c.) abgeleiteten Ionenradien, die durchschnittlich 1,8 mal größer sind als

---

[1]) Diese sind gleich $a_{\mathrm{Cl}}/\sqrt{3}$ bzw. $k_{\mathrm{Na}}/\sqrt{3}$. Die Schnitte durch die entsprechenden Kugeln vom Radius a_{Cl} und k_{Na} sind in der Figur ebenfalls sichtbar. Die Ecken der eingezeichneten Quadrate stellen nicht die Kubusecken, sondern die Mitten der Kubuskanten vor.

[2]) Dieser Wert stimmt auffallend nahe mit dem von Landé (l. c., Formel 3a) für einen den Verhältnissen in Na^+ und F^- am nächsten entsprechenden Fall berechneten Quotienten $\frac{a}{k} = \frac{1}{0{,}68} = 1{,}47$.

[3]) Wäre der für k_{Cs} oben im Mittel erhaltene Wert 0,88 reell, so würde für $\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{Cs}} = \frac{1{,}12}{0{,}88} = 1{,}27$ resultieren, also ein aus der obigen Reihe ganz herausfallender Wert. Wir kommen also auch hier zu dem Resultat, daß das Cs-Ion größer sein muß als das Rb-Ion.

[4]) Vgl. die Zusammenstellung bei R. Lorenz. ZS. f. Physik **2**, 175, 1920. Von einer näheren Diskussion der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Werte sei hier abgesehen.

[5]) M. Born, ZS. f. Phys. **1**, 245, 1920.

die unsrigen, dürften, wenn nicht gegen ihre Ableitung Bedenken beständen [1]), nur als „Wirkungssphären" der Ionen betrachtet werden. Die Ansicht von Landé, daß diese „Wirkungssphären" höchstens um 20 Proz. größer sind als die wahren äußeren Elektronenschalen, so daß die Kuben sich nahe berühren müßten, trifft aus dem Grunde nicht zu, weil wie die Auswertung der die Abstoßungskräfte bestimmenden Koeffizienten c in den Gliedern 2 und 3 (vgl. Einleitung) gezeigt hat, diese Kräfte schon bei größeren Abständen der Kuben beträchtlich sind.

4. Gitterenergie der Salze. Da man nun über die Dimensionen der Ionen orientiert ist, kann jetzt eine Neuberechnung der Bornschen Gitterenergie vorgenommen werden, um zu prüfen, ob sich die in der Einleitung erwähnten Unstimmigkeiten, die beim Vergleich der Na- mit den K-Salzen (besonders der Fluoride) auftraten, beheben lassen.

Die Gl. (13) multipliziert mit der Zahl $N = 6{,}06 \,.\, 10^{23}$ ergibt die Gitterenergie des Salzes pro 1 Mol. Wir schreiben sie in der Form

$$\Phi N = U = Ne^2 \left(\frac{m}{r} + \frac{o}{r^5} - \frac{p}{r^7} - \frac{q}{r^9}\right). \tag{13'}$$

Die Gleichgewichtsbedingung [(Gl. 14)] lautet entsprechend

$$-\Phi' N = Ne^2 \left(\frac{m}{r^2} + \frac{5\,o}{r^6} - \frac{7p}{r^8} - \frac{9q}{r^{10}}\right) = 0. \tag{14'}$$

Eliminiert man q aus 14′ und setzt in 13′ ein, so resultiert nach Einführung der Werte von m, o, p

$$\begin{aligned} U &= Ne^2 \left(\frac{8}{9}\frac{m}{r} + \frac{4}{9}\frac{o}{r^5} - \frac{2}{9}\frac{p}{r^7}\right) \\ &= Ne^2 \left(\frac{8}{9}\frac{1{,}742}{r} + \frac{4}{9}\cdot\frac{14}{9}\cdot 12{,}736\,\frac{k^4 - a^4}{r^5} - \frac{2}{9}\cdot\frac{32}{3}\,\frac{k^6 - a^6}{r^7}\right). \end{aligned} \tag{20}$$

Setzt man noch $e = 4{,}774 \,.\, 10^{-10}$ E.S.E. und für die Umrechnung von Erg in kcal den Faktor $0{,}2390 \,.\, 10^{-10}$ ein, so erhält man

$$U = 3{,}305 \,.\, 10^{-6} \left(\frac{1{,}548}{r} + 8{,}556\,\frac{k^4 - a^4}{r^5} - 2{,}370\,\frac{k^6 - a^6}{r^7}\right) \text{kcal.} \tag{21}$$

Das erste Glied dieses Ausdrucks ist identisch mit der von Born für die Gitterenergie abgeleiteten Formel (1′). Um den Einfluß der zwei anderen Glieder zu zeigen, sei die Rechnung für zwei extreme Fälle durchgeführt: Für NaJ, in dem k viel kleiner als a ist, und für RbCl, wo die zwei Ionen sich in ihren Dimensionen nur um sehr

[1]) Vgl. Fajans und Grimm, Abschn. 5.

wenig voneinander unterscheiden. Für RbCl ergibt sich für den Ausdruck in Klammern multipliziert mit 10^8

$$\frac{1{,}548}{3{,}291} + 8{,}56\,\frac{(0{,}914)^4 - (0{,}953)^4}{(3{,}291)^5} - 2{,}37\,\frac{(0{,}914)^6 - (0{,}953)^6}{(3{,}291)^7}$$
$$= 0{,}4704 - 0{,}0025 + 0{,}00009 = 0{,}4680.$$

Für NaJ bekommt man entsprechend 0,4790 — 0,0367 + 0,0013 = 0,4436. Während also bei RbCl der auf Grund der Bornschen Formel erhaltene Wert nur um — ½ Proz. zu korrigieren ist, erreicht die Korrektur beim NaJ — 7,4 Proz. In der Tabelle 4 sind die nach der Gl. (21) berechneten Gitterenergien angegeben, die eingeklammerten Zahlen sind die nach der eingliederigen Bornschen Formel (1′) für $n = 9$ mit den hier benutzten Werten von r erhaltenen Gitterenergien.

Tabelle 4. Gitterenergie in kcal/Mol.

		F	Cl	Br	J
Formel (21) . . .	Na	210,4	170,0	159,7	146,7
„ (1′) . . .		(220,3)	(181,6)	(171,6)	(158,3)
„ (21) . . .	K	192,2	159,0	150,4	139,1
„ (1′) . . .		(190,7)	(162,9)	(155,3)	(145,1)
„ (21) . . .	Rb	—	154,6	146,5	135,8
„ (1′) . . .		—	(155,5)	(148,7)	(139,5)

Die in der Einleitung ausgesprochene Erwartung, daß die nach Born erhaltenen, für die Natriumsalze im Vergleich zu den Kaliumsalzen zu hohen Gitterenergien auf die Nichtberücksichtigung der Glieder mit der 5. und 7. Potenz zurückzuführen sein werden, findet sich also durch die Rechnung bestätigt, denn die Korrektur ist bei den Na-Salzen durchweg größer als bei den K-Salzen.

Zur thermochemischen Prüfung der Werte der Tabelle 4 sei die früher[1]) benutzte Methode angewandt. Zunächst addieren wir zu den Werten der Tabelle 4 die in Tabelle 2 l. c. angegebenen Lösungswärmen[2]) der Salze, wobei man die Summe der Hydratationswärmen ($W_{\text{Kation}} + W_{\text{Anion}}$) der betreffenden Ionen erhält, die sich als streng additiv erweisen muß, falls die Werte der Tabelle 4 richtig sind. Die Tabelle 5 enthält die so erhaltenen Resultate für $W_K + W_A$.

---

[1]) K. Fajans, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 539, 549, 1919.

[2]) Die dort nicht angeführten Lösungswärmen von NaF und KF sind — 0,6 und 3,6 kcal pro Mol.

Tabelle 5. Hydratationswärme in kcal/Mol.

	F	$W_F^- - W_{Cl}^-$	Cl	$W_{Cl}^- - W_{Br}^-$	Br	$W_{Br}^- - W_J^-$	J
Na	209,8	*41,3*	168,5	*9,0*	159,5	*11,6*	147,9
$W_{Na}^+ - W_K^+$	*14,0*	—	*13,9*	—	*14,2*	—	*13,9*
K	195,8	*41,2*	154,6	*9,3*	145,3	*11,3*	134,0
$W_K^+ - W_{Rb}^+$	—	—	*4,8*	—	—	—	—
Rb	—	—	149,8	—	—	—	—

Es zeigt sich, daß innerhalb einer kcal die Differenzen der Hydratationswärmen je zweier Ionen sich in der Tat als konstant erweisen. Besonders befriedigend ist es, daß jetzt auch die Fluoride für $W_{Na}^+ - W_K^+$ einen Wert (14,0) ergeben, der mit den aus den anderen Halogeniden folgenden (im Mittel 14,0) übereinstimmt. Würde man bei der Berechnung der Gitterenergie nur das erste Glied der Gl. (21) berücksichtigen, so ergäbe sich für $W_{Na}^+ - W_K^+$ aus dem Vergleich der Jodide[1]) 20, aus dem der Fluoride der stark abweichende Wert 25 kcal[2]). Es müßte die Dichte des KF oder NaF mindestens um 7 Proz. falsch sein, um eine so große Diskrepanz erklären zu können. Das kann auf Grund der Ausführungen von Fajans und Grimm (Abschnitt 3) als wenig wahrscheinlich gelten.

Wir bilden die Mittelwerte der Differenzwerte und erhalten

Tabelle 6.

$W_{Na}^+ - W_K^+ = 14,0$	$W_F^- - W_{Cl}^- = 41,2$
$W_K^+ - W_{Rb}^+ = 4,8$	$W_{Cl}^- - W_{Br}^- = 9,1$
	$W_{Br}^- - W_J^- = 11,4$

Der Vergleich dieser Tabelle mit den entsprechenden Tabellen 2 und 3 der Arbeit von Fajans[3]) zeigt die Werte für $W_{Cl}^- - W_{Br}^-$ und $W_{Br}^- - W_J^-$ praktisch unverändert. Neu hinzugekommen ist der Wert $W_F^- - W_{Cl}^-$[4]). Eine nicht unbeträchtliche Veränderung erfahren die Angaben für $W_{Na}^+ - W_K^+$ (früher unter Heranziehung der Fluoride 20 bis 25, jetzt 14,0) und für $W_K^+ - W_{Rb}^+$ (früher 9, jetzt 4,8). Nun

[1]) Vgl. Fajans, l. c., S. 551, Tab. 2.

[2]) Die besonders große Abweichung kommt hier dadurch zustande, daß $k_{Na} < a_F$ und $k_K > a_F$ ist, so daß die Korrektionsglieder in Gl. (21) für die zwei Salze das umgekehrte Vorzeichen haben.

[3]) l. c., S. 551 und 552.

[4]) Er ermöglicht die Ionisierungsarbeit des gasförmigen HF zu berechnen, worauf bei anderer Gelegenheit eingegangen wird.

finden **Fajans** und **Sachtleben**[1]) auf einem hypothesenfreien Wege aus der Reaktionswärme der Alkalimetalle mit Wasser, der Verdampfungswärme der Metalle und der Ionisierungsarbeit ihrer Dämpfe $W_{Na}^{+} - W_{K}^{+} = 16 \pm 4$ kcal, $W_{K}^{+} - W_{Rb}^{+} = 6 \pm 4$ kcal, so daß die aus der hier erweiterten Theorie von **Born** sich ergebenden Werte mit diesen innerhalb der Unsicherheit der letzteren übereinstimmen. Wenn aber auch die Abstufung der auf Grund der Gl. (21) für die verschiedenen Salze erhaltenen Gitterenergien wesentlich besser den Tatsachen entspricht, als dies ohne Berücksichtigung der Glieder mit der 5. und 7. Potenz der Fall war, sind aus den im folgenden Abschnitt genannten Gründen die in der Tabelle 4, Formel (21), angegebenen Werte sehr wahrscheinlich um einige kcal zu klein. Eine weitere experimentelle Klärung dieser Frage ist von Präzisionsbestimmungen der Größe $W_{Na}^{+} - W_{K}^{+}$ auf dem zuletzt genannten Wege und vielleicht von Bestimmungen der Ionisierungsspannung gasförmiger Halogenwasserstoffe[2]) zu erwarten.

5. **Kompressibilität der Salze.** Nach dem Vorgang von **Born** und **Landé**[3]) läßt sich die Kompressibilität $\varkappa$ der Salze leicht in folgende Beziehung zu der potentiellen Energie Φ für ein Molekül und zum Atomabstand r bringen:

$$\frac{1}{\varkappa} = -\frac{1}{18\,r} \cdot \frac{d^2\Phi}{dr^2}. \tag{22}$$

Schreibt man Φ in Form der Gl. (13'), so folgt:

$$\frac{18\,r}{\varkappa} = -e^2\left(\frac{2\,m}{r^3} + \frac{5.6\,o}{r^7} - \frac{7.8\,p}{r^9} - \frac{9.10\,q}{r^{11}}\right). \tag{23}$$

Eliminiert man q auf Grund der Gleichgewichtsbedingung (14'), so erhält man

$$\frac{18\,r}{\varkappa} = \frac{e^2}{r^3}\left\{(10-2)\,m + \frac{5\,(10-6)\,o}{r^4} - \frac{7\,(10-8)\,p}{r^6}\right\} \tag{24}$$

$$\frac{18\,r^4}{\varkappa\, m\, e^2} = 8 + \frac{20\,o}{m\,r^4} - \frac{14\,p}{m\,r^6}. \tag{25}$$

Nun war bei **Born** und **Landé**, die die potentielle Energie in der einfachen Form der Gl. (1) schrieben,

$$n = 1 + \frac{18\,r^4}{\varkappa\, m\, e^2}. \tag{26}$$[4])

---

[1]) ZS. f. Elektrochem. 1920.

[2]) Über den Zusammenhang dieser Größe mit der Gitterenergie der Alkalihalogenide vgl. **Born**, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 679, 1919; **Fajans**, ebenda, S. 714.

[3]) M. **Born** und A. **Landé**, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 210, 1918.

[4]) Diese Formel, in der $m = 1{,}742$ ist, ist identisch mit Formel (4) $\varkappa = \frac{9\,\delta^4}{a\,(n-1)}$ bei **Born** und **Landé**, in der $a = 13{,}94\,e^2$ und $\delta = 2\,r$ ist.

Wir bilden entsprechend (26) den „scheinbaren Abstoßungsexponenten“ n_s, der sich nach Einsetzen der Zahlenwerte für m, o und p ergibt zu

$$\left.\begin{aligned} n_s &= 1 + \frac{18\, r^4}{\varkappa\, m\, e^2} = 9 + \frac{20\, o}{m\, r^4} - \frac{14\, p}{m\, r^6} \\ &= 9 + 221{,}02\, \frac{k^4 - a^4}{r^4} - 85{,}72\, \frac{k^6 - a^6}{r^6}. \end{aligned}\right\} \quad (27)$$

Nur wenn $k = a$ ist, wäre $n_s = 9$ zu erwarten und nur in diesem Fall hat es Sinn, von einer bestimmten Abstoßungspotenz zu sprechen.

Im allgemeinen sind aber die Verhältnisse viel komplizierter. Wir stellen in den letzten drei Spalten der Tabelle 7 folgende Größen zusammen: 1. $n_s^\varkappa$, wie es aus den gemessenen Werten von $\varkappa$[1]) aus der Gl. (26) [erster Ausdruck in Gl. (27)] sich ergibt. 2. $n_s^{\text{theor.}}$ berechnet nach der rechten Seite der Gl. (27) unter Benutzung der in Tabelle 2 angegebenen Werte von a und k. 3. $n_s^{\text{mittl.}}$ als denjenigen Wert von n, der, in Gl. (1′) eingesetzt, den aus Gl. (21) folgenden Wert der Gitterenergie ergeben würde.

Tabelle 7.

	$\varkappa \cdot 10^{12}$	$r \cdot 10^8$	$n_s^\varkappa$		$n_s^{\text{theor.}}$	$n_s^{\text{mittl.}}$
NaCl	4,1	2,816	7,9	8,0	6,48	5,95
NaBr	5,1	2,982	8,0		6,28	5,82
NaJ	6,9	3,232	8,2		5,83	5,62
KCl	5,0	3,140	9,8	9,5	8,07	7,58
KBr	6,2	3,294	9,6		7,76	7,14
KJ	8,6	3,527	9,2		7,38	6,85

Wenn man zunächst die Werte von $n_s^\varkappa$ betrachtet[2]), ist es augenfällig, daß, wie in der Einleitung erwähnt wurde, die „Abstoßungspotenz“ für Na-Salze durchweg kleiner ist als für K-Salze. Bildet man die Mittelwerte der wegen der Ungenauigkeit der Kompressibilitätskoeffizienten auf einige Prozente unsicheren $n_s^\varkappa$, so findet man die Differenz zwischen K- und Na-Salzen $9{,}5 - 8{,}0 = 1{,}5$. Genau die gleiche Differenz ergibt sich nun zwischen den $n_s^{\text{theor.}}$ für die einander entsprechenden K- und Na-Salze und erklärt sich ungezwungen aus dem stärkeren Einfluß der Glieder mit der 5. und 7. Potenz in

[1]) Die Zahlenwerte entnehmen wir der Arbeit von Born und Landé, l. c.

[2]) Bis auf kleine Korrekturen wegen Benutzung etwas genauerer Dichten der Salze sind die Werte von $n_s^\varkappa$ mit den bis jetzt von Born als Abstoßungspotenz gedeuteten Zahlen identisch.

dem Ausdruck für die Gitterenergie[1]) bei den Salzen des kleineren Na-Ions[2]).

Wäre Gl. (27) erfüllt, so müßte $n_s^\varkappa$ und $n_s^{\text{theor.}}$ nicht nur dieselbe Abstufung bei den verschiedenen Salzen, sondern denselben Wert für ein bestimmtes Salz zeigen. Dies trifft jedoch nicht zu, es ist $n_s^\varkappa$ durchschnittlich um etwa 1,8 größer als $n_s^{\text{theor.}}$. Möglicherweise ist dieses Resultat auf die Vernachlässigung der Glieder mit höheren als der 9. Potenz bei der Reihenentwickelung zurückzuführen[3]). Dadurch müßten natürlich auch die berechneten Ionendimensionen und die aus Gl. (21) folgende Gitterenergie eine gewisse Verschiebung erfahren. Für die Gitterenergie ersieht man diesen Einfluß am einfachsten aus der Betrachtung von $n_s^{\text{mittl.}}$. Auch hier zeigt sich natürlich eine ähnliche Abstufung bei den verschiedenen Salzen wie bei $n_s^{\text{theor.}}$. Dabei sind die Werte der letzten Spalte der Tabelle durchweg kleiner als die der vorletzten. Dies ist leicht verständlich, denn $n_s^{\text{theor.}}$ ist sozusagen die mittlere Abstoßungspotenz bei unendlich kleinen Verschiebungen der Ionen von ihrem Gleichgewichtszustand im Kristall, während bei $n_s^{\text{mittl.}}$ noch alle Zwischenzustände bis zur unendlichen Entfernung der Ionen berücksichtigt sind, wobei der Einfluß der Glieder mit höheren Potenzen früher verschwindet, als der der niedrigen. Da nun aber $n_s^{\text{theor.}}$, wie der Vergleich mit $n_s^\varkappa$ zeigt, zu klein ist, wird es auch $n_s^{\text{mittl.}}$ sein, so daß, wie am Schluß des vorigen Abschnitts schon erwähnt wurde, auch die auf Grund der Gl. (21) berechneten Gitterenergien wohl etwas zu klein sind.

Um ein genaues Urteil über die Größe des Einflusses der Glieder mit den höheren Potenzen zu bekommen, wird es nötig sein, die Koeffizienten auch dieser Glieder auszuwerten.

Zusammenfassung. Die bei der bisherigen Anwendung der Bornschen Gittertheorie gemachte Annahme, daß das Potential der elektrischen Abstoßung sich durch ein Glied mit der bei allen Alkalihalogeniden gleichen 9. Potenz der Entfernung darstellen läßt, führt zu Unstimmigkeiten mit der Erfahrung (vgl. Einleitung). Es wurde deshalb vom Standpunkt der Bornschen kubischen Ionenmodelle auf Grund einer Reihe vereinfachter Annahmen ein allgemeiner Ausdruck (13) für die Gitterenergie der Alkalihalogenide entwickelt, der auch

---

[1]) D. h. der Glieder mit der 4. und 6. Potenz in der Gl. (27).

[2]) Bei den K-Salzen zeigt sich bei $n_s^\varkappa$ sogar der für $n_s^{\text{theor.}}$ zu erwartende Abfall von n_s vom Chlorid zum Jodid, doch ist es nicht sicher, ob dieser Effekt reell ist.

[3]) Vgl. auch den von W. Schottky, l. c. erwähnten Einfluß der evtl. Deformation der Ionen.



Glieder mit der 5. und 7. Potenz enthält, wenn das Kation und Anion verschieden groß sind. Auf den Gleichgewichtszustand in den Kristallen angewandt, ergibt der erhaltene Ausdruck die Gl. (14), die außer Zahlenkoeffizienten und der bekannten Gitterabstände nur die „Ionenradien“ enthält, so daß letztere bei Anwendung der Gleichung auf mehrere Salze ermittelt werden konnten. Mit den so erhaltenen Radien von 4 Halogenionen und 3 Alkaliionen (Tabelle 2) konnten die Dimensionen von 11 Salzen mit sehr befriedigender Genauigkeit richtig wiedergegeben werden (Tabelle 3). Mit Hilfe der ermittelten Ionendimensionen konnten aus Gl. (21) korrigierte Werte für die Gitterenergien der Alkalihalogenide gewonnen werden, deren Abstufung bei den verschiedenen Salzen eine bessere Übereinstimmung mit der Erfahrung zeigt, als dies bei den bisherigen Werten der Fall war. Die kleinere aus der Kompressibilität folgende „Abstoßungspotenz“ bei den Na-Salzen im Vergleich mit den K-Salzen wird durch die Theorie ebenfalls erklärt. Es scheint notwendig zu sein, auch die Glieder mit höheren als der 9. Potenz zu berücksichtigen.

München, Juli 1920.

Chem. Lab. d. bayer. Akad. d. Wiss., physik.-chem. Abteilung.



Zum Reflexionsgesetz der Röntgenstrahlen.

Von **P. P. Ewald.**

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juli 1920.)

1. In der letzten Zeit sind aus dem Laboratorium von M. Siegbahn in Lund zwei Arbeiten hervorgegangen, die für die Weiterentwickelung der Präzisionsmessungen an Röntgenstrahlen großes prinzipielles Interesse besitzen. Die eine Arbeit, die Dissertation von M. Stenström[1]), brachte die ersten Anzeichen dafür, daß das für die Röntgenspektroskopie fundamentale Braggsche Reflexionsgesetz

$$n\lambda = 2d \sin\vartheta$$

bei manchen Kristallen nicht genau gelten könne. Da der wahre Netzebenenabstand d und die wahre Wellenlänge λ nicht genau bekannt sind, konnte diese Aussage nur so gefaßt werden: wird λ aus Präzisionsmessungen an Kalkspat bestimmt (für den keine Abweichungen bemerkt wurden) und darauf der Netzebenenabstand eines anderen Kristalls (Zucker, Gips) aus den Reflexionen verschiedener Ordnung auf Grund des Braggschen Gesetzes berechnet, so zeigen sich systematische Abweichungen. Der aus der ersten Ordnung bestimmte Wert von d ist ein anderer, als der aus zweiter und dritter Ordnung erschlossene.

Will man die Komplikation vermeiden, die durch die Bestimmung von λ an Kalkspat entsteht, von dem man ja auch nicht weiß, ob die Braggsche Beziehung exakt erfüllt ist, oder nur innerhalb der jetzigen Fehlergrenzen, so spricht man die Stenströmschen Ergebnisse besser so aus:

Die Sinus der Reflexionswinkel in verschiedenen Ordnungen verhalten sich entgegen der Braggschen Formel nicht wie ganze Zahlen, sondern es treten Abweichungen davon auf, die etwa $^1/_2$ Prom. betragen können.

Die Ergebnisse Stenströms sind inzwischen durch die zweite der erwähnten Arbeiten in experimenteller Hinsicht überholt worden, die Messungen von E. Hjalmar[2]). Genaue Berücksichtigung der Temperatur des Kristalles während der Aufnahme und Reduktion des Ebenenabstandes d mittels des Ausdehnungskoeffizienten auf eine Normaltemperatur (18° C) machen die Hjalmarschen Messungen mehr geeignet, um den außerordentlich kleinen Effekt mit Sicherheit zu ent-

[1]) Experimentelle Untersuchungen der Röntgenspektra. Lund 1919.
[2]) ZS. f. Phys. 1, 439, 1920.



nehmen. In der Tat fallen zahlreiche Unregelmäßigkeiten der Stenströmschen Ergebnisse bei Hjalmar fort und seine Messungen der Abweichungen fügen sich erheblich besser den theoretischen Forderungen.

2. So wie die Lauesche Theorie der Röntgeninterferenzen in Kristallen, ist auch die aus ihr folgende Braggsche Formel eine erste Annäherung desjenigen Vorganges, der nach den strenge durchgeführten Prinzipien der klassischen Elektronentheorie zu erwarten ist, wenn ein Röntgenstrahl auf einen Kristall auffällt. Die klassische, d. h. vor-Bohrsche, Theorie betrachtet in den Atomen mitschwingungsfähige Ladungen (Dipole), von denen unter dem Einfluß des Röntgenstrahles Kugelwellen ausgehen, die sich zu dem Feld des Röntgenstrahles addieren. Diese Dipole werden in der Laueschen Theorie als voneinander unabhängig angesehen, d. h. die Zustrahlung, die ein gewisser Dipol von den anderen empfängt, bleibt bei der Ermittelung seiner Bewegung völlig unberücksichtigt. Diese Vernachlässigung führt bei konsequenter Anwendung zu Unmöglichkeiten, die wir am besten bei der regelmäßigen Reflexion eines monochromatischen Strahles an der Oberfläche eines Kristalles illustrieren. Die Lauesche Theorie würde alle Dipole des Kristalles von der gleichen erregenden Kraft, dem Felde der einfallenden Welle, zu ihren Schwingungen antreiben lassen, einerlei in welcher Tiefe unter der Oberfläche sie sich befinden. Jeder Dipol reagiert in gleicher Weise, indem er eine Kugelwelle von gewisser Amplitude aussendet. Die Summe aller gleich starken Kugelwellen ergibt ein Feld des reflektierten Strahles, das bei genügender Dipolzahl jede beliebige Stärke erreichen kann, was aus energetischen Gründen natürlich ausgeschlossen ist.

Den wahren Vorgang der Reflexion haben wir uns dagegen so vorzustellen: Die Dipole jeder einzelnen Netzebene des Kristalles senden Kugelwellen aus, die sich im wesentlichen zu zwei ebenen Wellen zusammensetzen lassen, von denen die eine die Richtung der einfallenden Welle hat, die andere die der gespiegelten Welle. Von diesen addiert sich die erste wegen der Gleichheit von Richtung und Geschwindigkeit zu der einfallenden Welle hinzu, und zwar in dem Sinn, daß eine Schwächung der einfallenden Welle stattfindet. Die dieser Welle hierdurch entzogene Energie findet sich in der zweiten von der Netzebene ausgehenden Welle wieder. So entsteht durch Addition der an den einzelnen Netzebenen gespiegelten die aus der Oberfläche des Kristalles austretende gespiegelte Welle, während der Primärstrahl beim Eindringen in den Kristall durch das dauernde Hinzutreten kleiner amplitudenvermindernder Wellen seine Energie schließlich völlig verliert. Das allmähliche Verschwinden des einfallenden



Strahles ist der Grund, weshalb selbst bei unendlicher Dicke des Kristalles die reflektierte Welle mit einer endlichen Amplitude austritt. Es gibt bei der Reflexion nur eine gewisse Eindringungstiefe für den ganzen Vorgang, von der ab merklich Ruhe im Kristall herrscht. Die gegenseitige Beeinflussung der Dipole ist nicht gering, sondern von der gleichen Größe, wie die Erregung durch die Primärwelle.

3. Eine Erweiterung der Theorie in diesem Sinne läßt sich, wie ich in meiner Habilitationsschrift[1]) gezeigt habe, durchführen. Ich möchte die speziellen Ergebnisse dieser Arbeit, soweit sie sich auf den Fall der Reflexion an der Kristalloberfläche beziehen, hier übersichtlicher und dem Vergleich mit den Experimenten besser angepaßt zusammenstellen, ohne auf die Ableitung einzugehen.

Die Theorie in der vorhandenen Form knüpft an ein einfaches rechtwinkliges (rhombisches) Translationsgitter an, in dessen Punkten gleiche Dipole sich befinden. Das Gitter füllt den unteren Halbraum aus und ist längs der Gitterebene $z = 0$ abgeschnitten. Von Unregelmäßigkeiten im Gitterwachstum oder Störung der absoluten Regelmäßigkeit infolge der Wärmebewegung weiß der Ansatz nichts. Außerdem wollen wir in den weiteren Betrachtungen voraussetzen, daß außer dem gespiegelten kein anderer Interferenzstrahl entsteht. Denn wäre eine weitere Interferenzrichtung vorhanden, so wären alle Aussagen zu modifizieren, wie die allgemeine Theorie lehrt und wie schon daraus hervorgeht, daß die vom Primärstrahl eingeführte Energie dann im ganzen drei Richtungen hätte, auf die sie sich verteilen kann.

Sei die Zahl der Dipole in der Volumeinheit $1/v$, ihre Ladung und Masse ε und m, und denken wir uns auf jeden Dipol eine quasielastische Kraft wirken, die ihn in die Ruhelage zurückzuziehen bestrebt ist und ihm eine Eigenfrequenz ω_j erteilt. Diese für das Gitter charakteristischen Größen treten mit der Frequenz ω_0 des einfallenden Röntgenstrahles zu einer dimensionslosen Zahl zusammen, die für alle weiteren Eigenschaften maßgebend ist und die Benennung „dynamischer Widerstand" trägt:

$$\Omega = \frac{v}{2\pi} \frac{m}{\varepsilon^2} (\omega_j^2 - \omega_0^2). \tag{1}$$

Wir betrachten nun die Lauesche Theorie bzw. die Braggsche Formel als eine sehr weitgehende Näherung. Sie besagt, daß eine Wellenlänge λ_0 (die wir uns fest gegeben denken) nur reflektiert wird, wenn

$$n \lambda_0 = 2\, d \sin \vartheta_0. \tag{2}$$

1) Ann. d. Phys. **54**, 519, 1917.

Durch diese Gleichung ist für jede Reflexionsordnung n einer Wellenlänge λ_0 ein Einfallswinkel ϑ_0 mathematisch scharf zugeordnet; jede kleinste Abweichung von (2) löscht bei unendlich ausgedehntem Kristall den Interferenzstrahl aus. Nicht so in der erweiterten Theorie, in der der Kristall eine gewisse „Anpassungsfähigkeit" an Fehlanregungen zeigt. Sei bei gegebener Wellenlänge λ_0 der Einfallswinkel

$$\vartheta = \vartheta_0 + \Delta\vartheta,$$

so heißt $\Delta\vartheta$ der „Winkelfehler der Anregung". (Wir können in anderen Fällen die Braggsche Formel verletzen, indem der Einfallswinkel ϑ_0 festgehalten wird, aber eine nicht genau passende

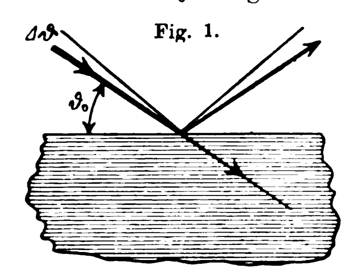


Fig. 1.

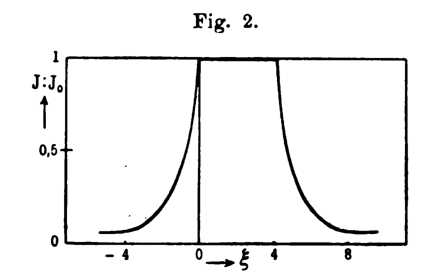


Fig. 2.

Wellenlänge $\lambda = \lambda_0 + \Delta\lambda$ einfällt; $\Delta\lambda$ heißt dann „Wellenlängenfehler der Anregung".)

Die Theorie zeigt, daß innerhalb eines ganzen Winkelbereiches der Anregung alle Energie des einfallenden Strahles sich im reflektierten wiederfindet, also Totalreflexion stattfindet. Trägt man die Intensität des reflektierten Strahles in Bruchteilen der einfallenden Intensität als Funktion des Anregungsfehlers auf, so erhält man die vorstehende Figur 2.

Als Abszisse ist dabei nicht $\Delta\vartheta$ selbst, sondern

$$\xi = -\Omega \sin 2\vartheta_0 . \Delta\vartheta$$

benutzt[1]). Das Gebiet der Totalreflexion erstreckt sich von $\xi = 0$ bis $\xi = 4$, auf beiden Seiten fällt die Intensität steil ab.

Demnach schließt sich das Gebiet der Totalreflexion einseitig an den Laue-Braggschen Reflexionswinkel ϑ_0 an. Totalreflexion findet symmetrisch um den Winkel

$$\vartheta_m = \vartheta_0 - \frac{2}{\Omega \sin 2\vartheta_0} \tag{3}$$

statt und setzt beim Winkel ϑ_0 ein.

[1]) Diese Größe tritt in der allgemeinen Theorie als „dynamischer Anregungsfehler" auf; die Anregungsfehler in Winkelmaß und Wellenlängenmaß werden daraus stets leicht gewonnen.

4. Die Ausmessung der Spektralaufnahmen geschieht so, daß auf den Linienschwerpunkt eingestellt und hieraus ein Ablenkungswinkel entnommen wird, der nach dem obigen mit ϑ_m zu identifizieren ist. Um dann auf die wahre Wellenlänge nach der Braggschen Formel schließen zu können, ist in diese statt des gemessenen der korrigierte Winkel

$$\vartheta_0 = \vartheta_m + \frac{2}{\Omega \sin 2\vartheta_0}$$

einzusetzen. Wird mit λ_m die ohne diese Korrektur aus der Aufnahme bestimmte Wellenlänge bezeichnet,

$$\lambda_m = 2d\frac{\sin\vartheta_m}{n}, \tag{4}$$

so erhält man, indem man $\Delta\vartheta$ als kleine Größe behandelt,

$$\left.\begin{aligned}\lambda_0 = \frac{2d}{n}\sin\left(\vartheta_m + \frac{2}{\Omega\sin 2\vartheta_0}\right) &= \lambda_m + \frac{2d}{n}\cos\vartheta_m \cdot \frac{1}{\Omega\sin\vartheta_0\cos\vartheta_0}\\ &= \lambda_m\left(1 + \frac{1}{\Omega\sin^2\vartheta_0}\right).\end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Die Korrektur, die an der „gemessenen" Wellenlänge λ_m anzubringen ist, nimmt (wegen $\sin^2\vartheta_0$) mit dem Quadrat der Ordnung der Reflexion ab.

Gehen wir zu natürlichen Logarithmen über, so muß die Beziehung gelten:

$$\left.\begin{aligned}\lg\frac{\sin\vartheta_m}{n} &= -\lg 2d + \lg\lambda_0 - \frac{1}{\Omega\sin^2\vartheta_0}\\ &= \text{const} - \frac{1}{\Omega\sin^2\vartheta_0}\end{aligned}\right\} \tag{6}$$

oder schließlich, indem die Ordnungen der Reflexion und die neue, beim Vergleich verschiedener Ordnungen konstante Abkürzung

$$A = \frac{\lambda_0^2}{4d^2}\Omega \tag{7}$$

eingeführt wird:

$$\lg\frac{\sin\vartheta_m}{n} = \text{const} - \frac{1}{A}\frac{1}{n^2}. \tag{6'}$$

5. Die Prüfung dieser Beziehung an Präzisionsmessungen würde eine schöne Bestätigung der Theorie liefern können. Leider sind unter den Messungen von Hjalmar an Gips nur wenige in drei Ordnungen durchgeführt, nämlich mit $\mathrm{Cu}\beta_1$, $\mathrm{Va}\beta_1$, $\mathrm{Ba}\beta_1$, $\mathrm{Ca}\beta_1$-Strahlen. Hiervon ist $\mathrm{Cu}\beta_1$ zwar sehr häufig aufgenommen, aber bei dem sehr kleinen Ablenkungswinkel der ersten Ordnung ist die Streuung der

Fig. 3.

Abszissen: Ordnungen der Reflexion.

Ordinaten: $\log \frac{\sin \vartheta_m}{n}$ — const.

Ordinateneinheit: $1 . 10^{-4}$.

Beobachtungen und der Einfluß eines eventuell vorhandenen systematischen Fehlers groß (vgl. Fig. 3). Deshalb dürften die Messungen an den drei anderen Strahlenarten als etwas sicherer anzusehen sein. In den folgenden Kurven (Fig. 3) gebe ich die Einzelmessungen von Hjalmar wieder, und zwar ist jeweils für die drei Ordnungen I, II, III der Wert

$$\log \frac{\sin \vartheta_m}{n} - \text{const}$$

aufgetragen. Unter log ist hierbei der Briggsche Logarithmus verstanden, mit dem (6′) übergeht in

$$\log \frac{\sin \vartheta_m}{n} = \text{const}' - \frac{0{,}4343}{A n^2}. \qquad (6'')$$

Eine Einheit des Ordinatenmaßstabes bedeutet $1 \cdot 10^{-4}$ im Logarithmus. Die Streuung der Einzelmessungen gibt einen Anhalt für die Genauigkeit, wenn systematische Fehler ausgeschlossen sind. Die folgende Tabelle gibt die Werte von

$$F = \log \frac{\sin \vartheta_m}{n} + 10, \qquad (7')$$

wie sie aus den Mittelwerten der Hjalmarschen Winkelmessungen folgen, nebst ihren Differenzen Δ.

Tabelle 1[1]).

	$Cu\beta_1$	$\Delta . 10^4$	$Va\beta_1$	$\Delta . 10^4$	$Ca\beta_1$	$\Delta . 10^4$	$Ba\beta_1$	$\Delta . 10^4$
I. Ordnung	8,962 2183		9,177 3628		9,308 3614		9,228 1352	
		1,257		2,594		2,155		2,745
II. „	8,962 0926		9,177 0971		9,308 1459		9,227 8607	
		1,113		0,427		1,974		1,035
III. „	8,961 9813		9,177 0544		9,307 9485		9,227 7572	

Die Figur lehrt, daß $\lg \frac{\sin \vartheta_m}{n}$ mit steigender Ordnung abnimmt. Die Konstante A muß also negativ sein. Die Ab-

[1]) Herr Hjalmar war so freundlich, mir für den Reflexionswinkel bei $Ba\beta_1$ II. Ord. auf Grund einer Neubestimmung 19° 45′ 11,7″ anzugeben. Dieser Wert wurde neben den in seiner Arbeit angegebenen (19° 45′ 15,0″ und 14,8″) zur Mittelwertbildung benutzt. Ihm entspricht der unterste der drei Punkte in Fig. 3, $Ba\beta_1$ II. Ord. Die Angabe für φ_{18} in Hjalmars Arbeit beruht auf einem Druckfehler (35′ statt 45′); die Ba-Messungen konnten daher erst bei der Korrektur meiner Arbeit, nach freundlicher Aufklärung durch Herrn Hjalmar, berücksichtigt werden.

nahme wie $1/n^2$ würde erfordern, daß die Differenzen der F in verschiedenen Ordnungen sich verhalten wie

$$\frac{F_I - F_{II}}{F_{II} - F_{III}} = \frac{1/_1{}^2 - 1/_2{}^2}{1/_2{}^2 - 1/_3{}^2} = 5{,}40. \tag{8}$$

In der Tat ist dies Verhältnis bei den $Va\beta_1$-Messungen sehr nahe erfüllt, denn (vgl. die Tabelle der Δ) $\frac{2{,}657}{0{,}427} = 6{,}2$. Die Messungen mit $Va\beta_1$-Strahlen geben eine gute Bestätigung des theoretisch geforderten Verlaufs der Korrektur an der Braggschen Formel.

Freilich scheinen die Messungen an $Cu\beta_1$ und $Ca\beta_1$-Linien mehr für eine andere Abhängigkeit der Korrektur von der Ordnungszahl zu sprechen, nämlich Proportionalität mit n. Die Messungen an $Ba\beta_1$ hingegen zeigen ein deutliches Abweichen von der Proportionalität und nähern sich dem theoretisch geforderten Typus. Das Verhältnis der aus den Mittelwerten gebildeten Differenzen (Tab. 1) ist bei Ba $\cdots \frac{2{,}745}{1{,}035} = 2{,}66$, also etwa die Hälfte des geforderten. Bei entsprechend ausgesuchten Einzelmessungen nähert es sich mit $\frac{3{,}287}{0{,}879} = 3{,}74$ dem verlangten Wert erheblich. Die Meßfehler in der zweiten und dritten Ordnung beeinflussen das Verhältnis sehr stark. Erst mehr Präzisionsmessungen in mindestens drei Ordnungen können die endgültige Entscheidung über die Form des Reflexionsgesetzes liefern, doch sprechen sowohl Va- wie Ba-Messungen für die Form (5).

6. Inzwischen nehmen wir die Gültigkeit des in (5) ausgesprochenen Reflexionsgesetzes an und wenden uns einer Prüfung der Größe der Korrektur zu. Wie wir sahen, muß A negativ sein. Unter Einführung der Wellenlängen λ_j und λ_0 statt der Frequenzen ω_j und ω_0 in Ω hat A die Bedeutung:

$$A = \frac{\lambda_0^2}{4\,d^2}\,\Omega = \pi c^2 v\,\frac{m}{\varepsilon^2}\,\frac{1}{4\,d^2}\left(\frac{\lambda_0^2}{\lambda_j^2} - 1\right).$$

Wir lernen also aus dem Abfall der Korrektur mit steigender Ordnung, daß

$$\lambda_j > \lambda_0$$

anzusetzen ist. (Ob man deshalb diese Eigenfrequenzen mit den optisch-ultravioletten der Dispersionstheorie in Zusammenhang bringen darf, erscheint mir sehr fraglich.)

Nun zeigen Hjalmars andere Messungen an Linien in erster und zweiter Ordnung, daß die Korrektur $F_I - F_{II} = -0{,}4343 \cdot {}^3/_4\, 1/A = -0{,}326/A$ nahezu konstant ist.



Tabelle 2 gibt eine Übersicht über seine sämtlichen Werte:

Tabelle 2.

	Cu β_1	Va β_1	Ti β_1	Ca β_1	K β_1	Ag β_1	Mo β_1	Ba β_1
10^{11}. Wellenlänge . . .	1389	2280	2509	3081	3445	3924	5163	2563
$10^4 (F_I - F_{II})$	1,257	2,594	2,549	2,155	2,280	2,665	2,368	2,745

Eine systematische Abhängigkeit von der Wellenlänge ist daraus nicht ersichtlich. Demgemäß werden wir λ_0/λ_j neben 1 vernachlässigen und haben

$$A = -\frac{\pi c^2 v}{4 d^2} \frac{m}{\varepsilon^2}.$$

Zugleich entnehmen wir Tabelle 2 einen mittleren Wert

$$-0{,}326\, A = 2{,}3 \,.\, 10^{-4}, \quad A = -0{,}14 \,.\, 10^4.$$

Benutzen wir andererseits den Hjalmarschen Wert des Ebenenabstandes bei Gips

$$d = 7{,}577 \,.\, 10^{-8}\,\text{cm},$$

das spezifische Gewicht $\sigma = 2{,}32$, das Volumen, auf welches ein Molekül entfällt,

$$v = \frac{\mu m_H}{\sigma} = \frac{(\text{CaSO}_4 \,.\, 2\,\text{H}_2\text{O})\, m_H}{2{,}32} = \frac{172 \,.\, 1{,}65 \,.\, 10^{-24}}{2{,}32} = 1{,}22 \,.\, 10^{-22},$$

so ergibt sich für m/ε^2 pro Molekül aus dem gemessenen Wert A

$$\frac{m}{\varepsilon^2} = 0{,}14 \,.\, 10^4 \frac{4\,(7{,}577 \,.\, 10^{-8})^2}{9\pi\, 10^{20} \,.\, 1{,}22 \,.\, 10^{-22}} = 1{,}0 \,.\, 10^{-10}.$$

Da für das einzelne Elektron der entsprechende Wert ist (in elektrostatischen Einheiten)

$$\frac{m}{\varepsilon^2} = 0{,}394 \,.\, 10^{-8},$$

so ergibt sich das Verhältnis $\frac{39{,}4}{1{,}0}$ = rund 40. Wenn also 40 Elektronen pro Molekül in Mitschwingung geraten würden, vermöchte unsere sehr schematisch angewandte Theorie die Abweichungen von der Braggschen Formel auch quantitativ zu erklären. Aus den Braggschen Versuchen ist ja bekannt, daß alle 84 Elektronen, die im Molekül $\text{CaSO}_4 \,.\, 2\,\text{H}_2\text{O}$ enthalten sind, an der Aussendung der sekundären Röntgenwelle beteiligt sind. Wir vermuten in der scheinbaren Erniedrigung dieser Zahl auf die Hälfte eine Folge der komplizierten Ebenenanordnung im Gips, derzufolge nicht alle Sekundärwellen sich mit maximaler Verstärkung zusammensetzen, sondern eine teilweise Aufhebung stattfindet. Der Zweck der mitgeteilten Rechnung besteht

darin, zu zeigen, daß der von Hjalmar beobachtete Effekt von der Größenordnung ist, die erwartet werden muß.

7. Der Übersichtlichkeit halber ist es notwendig, zu der Hjalmarschen Diskussion Stellung zu nehmen. Herr Hjalmar berechnet aus jeder einzelnen Ordnung nach der Braggschen Formel die Wellenlänge der benutzten Strahlung und vergleicht sie mit der an Kalkspat bestimmten. Der Unterschied $\delta\lambda = \lambda_{\mathrm{Gips}} - \lambda_{\mathrm{Kalkspat}}$, bzw. der prozentuale Unterschied $100\frac{\delta\lambda}{\lambda}$ wird von ihm in den Tabellen aufgeführt. Diese Größe ist zur Diskussion wenig geeignet, denn bei ihrer Berechnung nach der Braggschen Formel geht der Netzebenenabstand d ein; dieser wird aus Reflexionsmessungen mit der Kupferlinie bestimmt, deren wahre Wellenlänge aus Kalkspataufnahmen als bekannt vorausgesetzt wird. $\mathrm{Cu}\beta_1$ wurde in drei Ordnungen gemessen und aus den drei Werten von d das Mittel gebildet, um möglichst guten Anschluß an das Braggsche Gesetz zu erreichen, dessen Gültigkeit auf diese Art der Leitgedanke der ganzen Diskussion wird.

Unserer Ansicht nach wäre der richtige Weg zur Präzisionsbestimmung des Ebenenabstandes der folgende, wobei wir von den Messungen an $\mathrm{Va}\beta_1$ ausgehen wollen, die mit der Theorie am besten verträglich sind. Voraussetzung ist wie bei Hjalmar die richtige Bestimmung der wahren $\mathrm{Va}\beta_1$-Wellenlänge aus Kalkspataufnahmen:

$$\mathrm{Va}\beta_1\lambda = 2279{,}68 \,.\, 10^{-11}\,\mathrm{cm}.$$

Aus Tabelle 2 entnehmen wir A für die Va-Aufnahme:

$$-0{,}326\frac{1}{A} = 2{,}594 \,.\, 10^{-4}, \quad \frac{1}{A} = -7{,}96 \,.\, 10^{-4}.$$

Ferner aus Gl. (6) und (7)

$$\log 2d = \log\lambda_0 - \log\frac{\sin\vartheta_m}{n} - \frac{\lambda_0^2}{4d^2}\,\frac{0{,}4343}{A\sin^2\vartheta_0}$$
$$= \log\frac{n\lambda_0}{\sin\vartheta_m} + \frac{1}{n^2}\,3{,}46 \,.\, 10^{-4}.$$

Für erste Ordnung ist also

$$\log 2d = \log(2279{,}68) - 11 - \log\sin(8^0\,39'\,8{,}3'') + 3{,}543 \,.\, 10^{-4}$$
$$= 1{,}1808\overset{2}{6}29 - 8$$
$$d = 7{,}583\,\mathrm{\AA E},$$

und aus den anderen Ordnungen würde sich genau der gleiche Wert ergeben, wenn die theoretisch geforderte Abhängigkeit der Korrektion von der Ordnungszahl genau erfüllt wäre. — Von dem Hjalmarschen Wert $d = 7{,}577$ ÅE unterscheidet sich dieser Wert um etwa 1 Promille.

8. Welche Richtlinien ergeben sich für die weitere Forschung? Zunächst ist es, wie schon oben betont, von größter Wichtigkeit, mehr Präzisionsmessungen in mehreren (mindestens drei) Ordnungen zu besitzen. Nur aus derartigen Messungen läßt sich eine einwandfreie Prüfung des Reflexionsgesetzes gewinnen.

Zweitens muß die Theorie für ein allgemeines Kristallgitter mit beliebig gelegener Oberfläche und vielen Atomsorten durchgeführt werden. Hierbei kann sich erst zeigen, ob das in Gl. (7) enthaltene Reflexionsgesetz in allen Fällen zu erwarten ist (wie es mir wahrscheinlich ist).

Drittens wäre es des Vergleiches der absoluten Größe wegen wichtig, Abweichungen von der Braggschen Formel auch an Kristallen von bekannter Struktur nachzuweisen. Freilich sind die Aussichten hierzu nicht sehr günstig, denn es läßt sich auf Grund der Theorie voraussehen, daß die Größe der Abweichungen wesentlich von der Größe des Produktes σd^2 abhängt (σ = Dichte des Kristalls, d = Netzebenenabstand). So große Werte dieses Produktes, wie bei Gips ($d = 7{,}577$) und Zucker ($d = 10{,}57$) werden sich mit den bisher strukturell bekannten Kristallen nicht erreichen lassen, da ihre Netzebenenabstände erheblich kleiner sind (z. B. Kalkspat, $d = 3{,}029$).

9. Zusammenfassend läßt sich wohl sagen, daß die Präzisionsmessungen in Lund Abweichungen vom Braggschen Gesetz festgestellt haben, die mit den theoretisch geforderten in wesentlichen Punkten übereinstimmen. Sowohl die experimentellen, wie die theoretischen Arbeiten verlangen dringend bei dem großen Interesse, das die Aufklärung dieser Erscheinung für die Erreichung höchster Präzision in der Röntgenspektroskopie besitzt, weiter ausgebaut zu werden.

München, Institut f. theor. Physik, Juni 1920.

Geschichtliches zum dreiteiligen Browningschen Prisma.

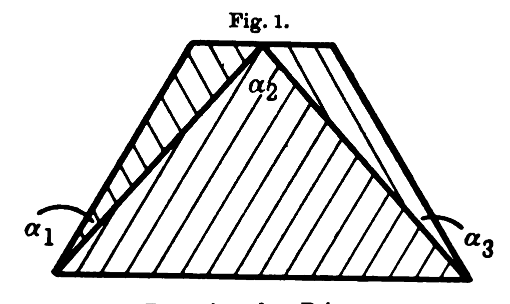
Von **H. Erfle.**

Mitteilung aus der optischen Werkstätte von Carl Zeiss in Jena.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 21. Juli 1920.)

Die folgenden Bemerkungen sollen dazu dienen, die falschen Bezeichnungen „Rutherfordsches Prisma“ oder „Rutherford-Browningsches Prisma“ zu beseitigen, die man häufig [1]) für das bekannte dreiteilige nicht geradsichtige Dispersionsprisma findet, das aus einem stark zerstreuenden Mittelprisma (Flintglas oder Schwefelkohlenstoff oder eine andere stark zerstreuende Flüssigkeit, beispielsweise Zimtsäure-Äthyläther) und zwei dieses Mittelprisma einschließenden schwach zerstreuenden Kronglasprismen mit verhältnismäßig kleinen,

Fig. 1.



Browningsches Prisma.

entgegengesetzt dem Innenwinkel gerichteten brechenden Winkeln besteht (Fig. 1).

Auf wen die falsche Bezeichnung zurückzuführen ist, läßt sich natürlich schwer ermitteln. Lord Rayleigh [2]) spricht nur von „compound prisms“, und gebraucht weder die Benennung nach Browning noch die nach Rutherfurd. B. Hasselberg [3]) schreibt

[1]) Beispielsweise in den Katalogen von Schmidt u. Haensch, Steinheil, Zeiss, in Veröffentlichungen von F. Löwe (ZS. f. Instr. **26**, 330—333, 1906; dort sind die beiden Hälften eines solchen Prismas verwendet), G. J. Elias (ebenda **31**, 140, 1911), O. Leiss (Phys. ZS. **14**, 973—975, 1913).

[2]) Phil. Mag. (5) **9**, 53—55, 1880.

[3]) B. Hasselberg, Über die Anwendung von Schwefelkohlenstoffprismen zu spektroskopischen Beobachtungen von hoher Präzision. Wied. Ann. **27**, 415—435, 1886. Mit 1 Abb.

in einem Aufsatz über die Anwendung von Schwefelkohlenstoffprismen (S. 415): „... wenn man statt einfacher, mit planparallelen Deckplatten geschlossener Prismen solche anwendet, bei denen ähnlich den sogenannten Rutherfurdprismen die Deckplatten selbst aus umgekehrt gestellten spitzen Glasprismen gebildet sind"; er gibt die Formeln für die Berechnung der Dispersion eines solchen Prismas und (S. 418) Zahlenbeispiele für seine von Prazmowski geschliffenen Prismen für zwei verschiedene Stellen des Spektrums und drei verschiedene brechende Winkel ($\alpha_1 = \alpha_3$) der „aus Crown Merz III" hergestellten Außenprismen (-40^0, -18^0, -12^0; dabei war immer $\alpha_2 = +90^0$). Beim Vergleich mit der Dispersion eines einfachen Schwefelkohlenstoffprismas mit 60^0 brechendem Winkel ergibt sich, daß für die beiden zur Berechnung benutzten Spektralbereiche für den Fall $\alpha_1 = \alpha_3 = -40^0$ die Dispersion dieselbe ist wie beim einfachen Schwefelkohlenstoffprisma mit 60^0 brechendem Winkel, wobei aber für das dreiteilige Prisma Ein- und Austrittswinkel nur noch 15^0 sind, also wesentlich günstiger als für das einfache Schwefelkohlenstoffprisma, bei dem sie bis auf 56^0 gewachsen waren.

Viel beigetragen zur Erhaltung und Verbreitung der falschen Bezeichnung hat wohl die folgende Stelle in Czapskis Theorie der optischen Instrumente nach Abbe (1. Aufl., S. 153; Ed. Trewendt, Breslau 1893), die hier wörtlich wiedergegeben sei: „Wo auf die Geradsichtigkeit kein besonderer Wert gelegt wird, kann man die Dispersion erheblich steigern, indem man nach einer von Rutherfurd[1]) wieder aufgenommenen Idee Brownings einem Prisma von hohem Zerstreuungsvermögen einen Winkel gibt, bei welchem (gemäß S. 138) aus Luft überhaupt kein Strahl mehr durchtreten könnte und an dieses beiderseits Prismen von möglichst niedrigem Zerstreuungsvermögen ansetzt (Fig. 43), welche gerade ausreichen, um den Durchtritt des Lichtes zu ermöglichen, die Dispersion aber nur wenig herabsetzen. Gegenüber einem einfachen Prisma bieten diese nach Rutherfurd benannten — 3- oder 5fachen — Prismensätze den Vorteil erheblich größerer Dispersion bei wenig vermehrtem Lichtverlust, da nur zwei Reflexionen an Luftgrenzen vorkommen." Weiter heißt es dort (S. 154), mit Bezugnahme auf den von Wernicke als Ersatz für Schwefelkohlenstoff empfohlenen Zimtsäureäthyläther:

„Mit diesem ist ein Rutherfurdsches Prismensystem konstruierbar, welches etwa dreimal so starke Dispersion besitzt als ein einfaches Prisma aus schwerem Flint."

---

[1]) Amer. Journ. of Science (3) **35**, 71, 407, 1865 [Anm. 4, S. 153 bei Czapski].

Die beiden hier wiedergegebenen Stellen sind auch übernommen worden[1]) in S. 210—211 der zweiten, von O. Eppenstein herausgegebenen Auflage (J. A. Barth, Leipzig 1904) von Czapskis Grundzügen der Theorie der optischen Instrumente nach Abbe. Hieraus ist die falsche Benennung des dreiteiligen Prismas übergegangen in die von R. Wachsmuth besorgte deutsche Ausgabe der Spektroskopie von E. C. C. Baly (J. Springer, Berlin 1908), S. 49 unten und 50 oben.

Befragen wir nunmehr den 1900 erschienenen ersten Band von Kaysers Handbuch der Spektroskopie und die dort (S. 381) in den Anmerkungen 1 und 2[2]) zu dem hier behandelten Gegenstand angegebenen Quellen, so heißt es dort ganz richtig in § 376 (S. 380 unten, 381 oben): „Den zuerst genannten Zweck, Steigerung der Dispersion eines einzelnen Prismas, verfolgen die von Browning und Rutherford angegebenen Formen. Das von Browning konstruierte Prisma zeigt Fig. 109". Aber schon auf der nächsten Seite (S. 382), in § 377, in dem die Untersuchungen von Rayleigh (1880) und und J. Hartmann (1900) über die Vorzüge und Nachteile der „Compoundprismen" besprochen werden, ist fälschlich von „Rutherford-Prismen" die Rede; auch noch an anderen Stellen dieses Buches (S. 504

---

[1]) Wenn man von der hinzugekommenen Schreibweise Rutherford statt Rutherfurd absieht, die vielleicht zurückzuführen ist auf den in Kaysers Handb. d. Spektroskopie **1**, 381 (S. Hirzel, Leipzig 1900) stehenden Druckfehler (an anderen Stellen in Kaysers Spektroskopie steht richtig Rutherfurd) oder auf einen Aufsatz von C. Pulfrich über eine neue Spektroskop-Konstruktion (ZS. f. Instr. **14**, 354—363, 1894; 8 Abb.), in dem es S. 354 heißt: „... auf die bekannten Prismenkombinationen, wie sie zuerst von Rutherford ...". Eine ähnliche Bemerkung steht an gleicher Stelle S. 356. Auch S. 358 ist die falsche Schreibweise Rutherford gebraucht, aber mit Recht das fünfteilige (nicht geradsichtige) Dispersionsprisma Rutherfurd zugeschrieben worden.

[2]) Zur Anm. 2 sei gleich hier bemerkt, daß in keiner der beiden dort genannten Arbeiten von L. M. Rutherfurd, Amer. Journ. (2) **35**, 71—77 und 407—409, 1863 (in der 1. Aufl. bei Czapski, S. 153 und in der 2. Aufl., S. 210 steht statt dieser Jahreszahl infolge eines Druckfehlers 1865) von einem dreiteiligen Prisma, wie wir es in Fig. 1 wiedergegeben haben, die Rede ist. Als Besonderheit aus der ersten Arbeit sei aus S. 72 die (wie dort erwähnt ist, schon von Fraunhofer vorgeschlagene) Anwendung einer Zylinderlinse in einem spaltlosen Spektroskop genannt; in der zweiten Arbeit sind unter anderem auf S. 407—408 verschiedene Einzelheiten über mit Schwefelkohlenstoff gefüllte Hohlprismen mit ungefähr planparallelen Abschlußplatten mitgeteilt. Vielleicht ist die Bemerkung über mehrere Prismen in Luft (davon drei 60°-Hohlprismen mit Schwefelkohlenstoff und ein 45°-Glasprisma) gelegentlich falsch verstanden worden. Auch die dort nicht genannte Arbeit von Lewis M. Rutherfurd, Amer. Journ. (2) **39**, 129—132, 1865 (übersetzt in Pogg. Ann. **126**, 363—367, 1865; hierzu Abb. 5 u. 6 auf Tafel V des Bandes Pogg. Ann. **125**, 1865!) bezieht sich nur auf einfache Schwefelkohlenstoffprismen (Untersuchung der Inhomogenität in verschiedenen Schichten der Flüssigkeit).

*

unten zu Abb. 154; S. 390, 572, § 512, 513) wird von **Rutherfurd**-Prismen gesprochen, obwohl **Browning**sche Prismen gemeint sind.

Gleich die erste in Anmerkung 1, S. 381 genannte Arbeit von J. **Browning**[1]) gibt uns die gewünschte Aufklärung über alle Fragen; in dieser Arbeit wird darauf hingewiesen, daß **Browning** im Jahre 1864 das dreiteilige, nicht geradsichtige Prisma angegeben und gebaut hat, wobei das Mittelprisma Schwefelkohlenstoff als brechendes Mittel enthielt; er gibt auch einen Auszug aus einer 1864 erschienenen Arbeit von J. P. **Gassiot**[2]) wieder, aus der wir folgende Stelle (aus S. 183) wiedergeben:

„In place of giving the fluid prisms two pairs of parallel sides, advantage has been taken by Mr. **Browning** of the difference between the refractive and dispersive properties of crown glass and bisulphide of carbon; and prisms of crown glass, having a refracting angle of 6^{0}, have been substituted for one[3]) of the outer plates of each prism, the bases of these crown-glass prisms being brought to correspond with the apex of the fluid prism“. Hiernach kann also gar kein Zweifel bestehen darüber, daß das in unserer Abb. 1 dargestellte dreiteilige nicht geradsichtige Prisma[4]) mit Recht als **Browning**sches Prisma zu bezeichnen ist. Will man noch denjenigen, der statt der Flüssig-

---

[1]) John **Browning**, Note on the use of Compound Prisms. Monthly Not. **71**, 203—205, 1871. 2 Abb.

[2]) J. P. **Gassiot**, Description of train of eleven sulphide-of-carbon prisms arranged for spectrum analysis. Proc. Roy. Soc. **13**, 183—185, 1864. 3 Abb. Für uns kommt die Abbildung S. 184 in Betracht, in der allerdings der Strahlenverlauf falsch eingezeichnet ist. Das dreiteilige Prisma in der üblichen Ausführung muß bekanntlich einen vom dickeren Ende der Basis herkommenden Strahl wieder zum dickeren Ende hin ablenken.

[3]) Hier wäre each one statt one deutlicher gewesen; aber die Abbildung S. 183 zeigt ja deutlich, daß beide Abschlußplatten zu Abschlußprismen geworden sind.

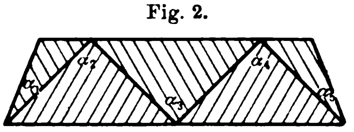
[4]) Die verkitteten geradsichtigen dreiteiligen und fünfteiligen Dispersionsprismen sind nach **Kaysers** Spektroskopie (in dem von H. **Konen** bearbeiteten Kapitel „Prismen“), S. 382—383, § 378 auf J. B. **Amici** und das Jahr 1860 zurückzuführen. Zusatz am 30. Juli 1920: Es sei hier darauf hingewiesen, daß schon John **Dollond** im Jahre 1758 [Phil. Trans. **50**, II, 733—743, 1758 ohne Abb.; diese Arbeit ist von M. **von Rohr** in einer Aufsatzreihe „Zur Geschichte des optischen Glases“ in D.-O.-Wochenschr. 1915/16, S. 370 unter Hinzufügung einer Abbildung besprochen worden] bei Wiederholung eines Versuches, der **Newton** [Newton, Opticks, London 1704, Book I, Part II, Prop. 3, Exp. VIII, S. 94—96; besonders den ersten Satz von S. 94 und die von W. **Abendroth** übersetzte und herausgegebene deutsche Ausgabe des I. Buch-s in „**Ostwalds** Klassiker der exakten Wissenschaften“ Nr. 96, S. 83 unten bis 84 oben] zu falschen Schlüssen verleitet hatte, ein farbenzerstreuendes geradsichtiges Prisma [Wasser, Glas, Wasser; Eintauchen eines Glasprismas in ein Wasserprisma] benutzt hat, dessen Dispersion nach **Dollonds** Angabe so groß war wie die eines Glasprismas mit 30^{0} brechendem Winkel.

keit (Schwefelkohlenstoff) für das Mittelprisma einen festen Körper (Flintglas) vorgeschlagen hat, besonders hervorheben, dann könnte man ein solches dreiteiliges Browningsches Prisma (ohne Flüssigkeiten) als Browning-Robinsonsches Prisma bezeichnen. Ich empfehle aber nicht, von dieser Bezeichnung Gebrauch zu machen, da man sonst bei jedem Wechsel des brechenden Mittels dem Namen Browning noch einen andern hinzufügen müßte; es ist jedenfalls das einfachste, alle diese dreiteiligen Prismen, welche der in Fig. 1 dargestellten Anlage entsprechen[1]), als Browningsche Prismen zu benennen, da der Grundgedanke von Browning herrührt. Ich gebe der Vollständigkeit halber noch die sich auf T. R. Robinson beziehende Stelle aus der Arbeit von Browning (S. 204) wieder:

„In July 1869, at the suggestion of Dr. Robinson, of Armagh, I made a large dense glass prism of 60° into a compound prism, the refracting angle of the dense prism being altered to 90°. Since that time I have made severel compound prisms of very dense flint glass and light crown glass, for the present Earl of Rosse.“

Im Gegensatz zu den dreiteiligen Browningschen Prismen sind fünfteilige Prismen ähnlicher Art als Rutherfurdsche Prismen zu

Fig. 2.



Rutherfurdsches Prisma.

bezeichnen, wenn man nicht vorzieht, ein fünfteiliges Prisma, wie das hier in Fig. 2 dargestellte, zur Erinnerung an die (mit den Browningschen Prismen gemeinsamen und) für die Wirkung des Prismensatzes wesentlichen beiden außen liegenden Kronglasprismen als „Rutherfurd-Browningsches Prisma“ zu bezeichnen. Ich gebe die zugehörige Stelle aus der gleichen Arbeit von Browning (S. 204—205) wieder:

„After writing the above, Mr. Lewis Rutherfurd, of New York, has requested me to make him a compound prism of glass on a plan which seems to possess some advantages over any hitherto used. The diagram (fig. 2) represents this prism. In this diagram the two darkly shaded prisms are of dense flint of 90°, while the three other prisms are of crown. Such a prism is very nearly equal in dispersive power to three ordinary flint-glass prisms of 60°. There is no loss of light at the two intermediate surfaces, and it is much more compact.

[1]) und die eine mittlere Stelle im Spektrum um einen von Null verschiedenen Winkel ablenken.

I have found by experiment that the angles of the flint-glass prisms in this arrangement cannot with advantage be made more than 90°, nor the outside crown-glass prisms less than 30°."

In Anmerkung 1, S. 381 von Kaysers Spektroskopie ist als zweite Arbeit Brownings genannt: Monthly Not. **32**, 211—233, 1872; die angeführte Stelle stimmt insofern nicht, als auf diesen Seiten verschiedene Arbeiten Brownings und auch anderer Verf. enthalten sind. In einer Arbeit von J. Browning in Monthly Not. **32**, 214—215, 1872 über ein Telespektroskop für Sonnenbeobachtungen wird entsprechend der vorher besprochenen ersten Arbeit Brownings das fünfteilige Prisma als Rutherfurds Compoundprisma bezeichnet (siehe S. 215 oben und Abbildung S. 214). In Monthly Not. **33**, 410—411, 1873 ist nicht besonders angegeben, ob es sich um dreiteilige oder fünfteilige Prismen handelt [1]). Die Stelle aus Czapskis Buch ist schon vorhin besprochen worden. Die ebenfalls in der Anm. 1, S. 381 genannte Bemerkung auf S. 20 der Arbeit von J. Hartmann, die denselben Zweck hat wie meine hier wiedergegebenen Bemerkungen, habe ich erst nachgelesen, als ich schon die Arbeiten von Browning und von Rutherfurd durchgelesen hatte. Da aber der von Hartmann [2]) in seiner bekannten Arbeit „Bemerkungen über den Bau und die Justierung von Spektrographen" gegebene kurze Hinweis auf die Unrichtigkeit der Bezeichnung „Rutherfurd-Prismen" gar nicht beachtet worden zu sein scheint, wie die von mir in Anm. 1, S. 1 genannten nach 1900 erschienenen Kataloge und Veröffentlichungen [3]) zeigen, habe ich den Hinweis hiermit ausführlicher wiederholt und hoffe, daß nunmehr die richtigen Bezeichnungen sich endlich durchsetzen.

---

[1]) S. 410: a battery of six compound prisms.

[2]) J. Hartmann, ZS. f. Instr. **20**, 17—27, 47—58, 1900. Für uns kommt Anm. 3, S. 20 in Betracht.

[3]) und der Gegensatz zwischen den Angaben auf S. 382, 390, 504, 572 und S. 381 des ersten Bandes von Kaysers Handb. d. Spektroskopie.

Über den Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes auf das Rotationsspektrum. Ein Analogon zum Starkeffekt.

(1. Mitteilung.)

Von **Gerhard Hettner.**

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 21. Juli 1920.)

Wenn ein Gasmolekül ein elektrisches Moment besitzt, so muß seine Rotation durch ein äußeres elektrisches Feld beeinflußt werden. Nun gibt die Rotation der Gasmoleküle Veranlassung zu dem im langwelligen Ultrarot gelegenen Rotationsspektrum und zu der Feinstruktur der im kurzwelligen Ultrarot vorhandenen Absorptionsbanden. Es ist daher möglich, daß ein elektrisches Feld auf die Linien dieser Spektralgebiete einen Einfluß ausübt.

Naturgemäß muß dieser Effekt bei denjenigen Molekülen am größten sein, die die kleinste Rotationsenergie besitzen, sich also am langwelligen Ende des Rotationsspektrums und an den der Mitte benachbarten Streifen der kurzwelligen Absorptionsbanden am ehesten bemerkbar machen. Das langwellige Ende des Rotationsspektrums kommt für die Beobachtung nicht in Frage, da es einer Untersuchung mit dem Spektrometer unzugänglich ist. Im kurzwelligen Ultrarot dagegen ist es gerade neuerdings[1]) gelungen, eine sehr bedeutende Dispersion zu erreichen. Die Berechnung der Art und Größe des Effektes zeigt nun, daß er sich bei Anwendung dieser Dispersion höchstwahrscheinlich wird beobachten lassen. Mit Sicherheit kann man dies deshalb nicht sagen, weil für die in Betracht kommenden Gase das elektrische Moment der Moleküle, sowie das Funkenpotential, das den anzuwendenden elektrischen Feldern eine obere Grenze setzt nicht genau bekannt sind.

Die Beobachtung des Effektes wäre deshalb von großer Bedeutung, weil er für die verschiedenen Fassungen der Quantentheorie verschieden ausfällt. Er kann daher zu einem Experimentum crucis für diese Theorien in ihrer Anwendung auf die Bewegung der Moleküle und auf den Vorgang der Absorption werden. Im folgenden wird die Berechnung zunächst unter Anwendung der Bohrschen Theorie durchgeführt. Die Berechnung auf Grund der zweiten Planckschen Quantentheorie werde ich später mitteilen.

---

[1]) W. W. Sleator, Astrophys. Journ. **48**, 125, 1918.

Da für die Beobachtung hauptsächlich zweiatomige Gase, wie die Halogenwasserstoffe, in Betracht kommen, nehmen wir die Moleküle als rotationssymmetrisch an mit dem konstanten elektrischen Moment M in der Richtung der Figurenachse und vernachlässigen das Hauptträgheitsmoment in bezug auf die Figurenachse. Für eine dazu senkrechte Achse sei das Trägheitsmoment gleich J. Wir nehmen ferner an, daß die Moleküle kein Impulsmoment in bezug auf die Figurenachse besitzen. Diese Annahme bedeutet wahrscheinlich keine Vernachlässigung, sondern entspricht der Wirklichkeit, wie die Deutung der Beobachtungen im feldlosen Falle auf Grund der Bohrschen Theorie vermuten läßt[1]).

Befindet sich nun ein Molekül in dem homogenen elektrischen Felde E, so ist, weil die Summe der elektrischen Ladungen verschwindet, auch die Summe aller Kräfte gleich 0, so daß wir den Schwerpunkt als ruhend betrachten können. Die Lage des Moleküls ist daher bestimmt durch den Winkel ϑ zwischen der Figurenachse des Moleküls und der Feldrichtung und durch das Azimut φ der durch die Feldrichtung und die Figurenachse gelegten Ebene gegen eine durch die Feldrichtung gehende feste Ebene. Statt ϑ führen wir als Koordinate

$$z = -\cos\vartheta, \qquad -1 \leqq z \leqq +1$$

ein; dann wird die kinetische Energie des Moleküls

$$L = \frac{1}{2} J \left[(1 - z^2)\, \dot{\varphi}^2 + \frac{\dot{z}^2}{1 - z^2} \right] \tag{1}$$

und die potentielle Energie

$$U = MEz, \tag{2}$$

wenn man für $z = 0$, $U = 0$ setzt. Das Molekül bewegt sich demnach wie ein sphärisches Pendel von der Länge 1 und der Masse J, wenn man die Schwerebeschleunigung gleich $\frac{ME}{J}$ setzt. Es ist überflüssig, die Differentialgleichungen dieses oft behandelten Problems[2]) hinzuschreiben. Ihre einmalige Integration ergibt

$$J\dot{\varphi}(1 - z^2) = C, \tag{3}$$

$$\frac{J}{2}\dot{z}^2 = (1 - z^2)(W - MEz) - \frac{C^2}{2J}, \tag{4}$$

---

[1]) Vgl. F. Reiche, ZS. f. Phys. **1**, 292, 1920. Hier bleibt noch die Möglichkeit eines einquantigen Impulsmomentes offen. Wenn man aber in der auf S. 358, Anmerkung 1 erwähnten Weise Übereinstimmung mit der Erfahrung erzielen will, so fällt auch diese Möglichkeit fort.

[2]) Vgl. z. B. R. Fricke, Kurzgef. Vorl. über versch. Gebiete der höh. Mathem., Anal.-funktionentheor. Teil, S. 315.

worin C die in die Feldrichtung fallende Komponente des Impulsmomentes und

$$W = L + U$$

die Gesamtenergie ist. Setzt man

$$\frac{ME}{W} = \alpha, \quad \frac{C^2}{2JW} = p^2, \quad 1 - p^2 = q^2, \tag{5}$$

so wird

$$\dot{z}^2 = \frac{2W}{J}\{(1-z^2)(1-\alpha z) - p^2\} = \frac{2W}{J} R(z), \tag{6}$$

worin

$$R(z) = \alpha z^3 - z^2 - \alpha z + q^2 \tag{7}$$

gesetzt ist. Es seien nun

$$z_1 \geqq z_2 \geqq z_3$$

die (reellen) Wurzeln der Gleichung $R(z) = 0$. Damit z reell ist, muß $R(z) \geqq 0$, also, wie man leicht sieht,

$$z_2 \geqq z \geqq z_3$$

sein. Da $\dot{z}$ nur an den Grenzen dieses Intervalls sein Vorzeichen wechseln kann, muß z ständig zwischen den z_2 und z_3 hin und her schwanken. Wir haben also

$$z_{\text{max.}} = z_2, \quad z_{\text{min.}} = z_3. \tag{8}$$

Die Lösung der Differentialgleichung (6) ist nun

$$\frac{W}{2J}\left(\alpha z - \frac{1}{3}\right) = \wp(t + \omega_3), \tag{9}$$

wobei ein Periodenpaar $2\omega_1$, $2\omega_3$ der $\wp$-Funktion durch die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \wp(\omega_1) &= e_1 = \frac{W}{2J}\left(\alpha z_1 - \frac{1}{3}\right), \\ \wp(\omega_1 + \omega_3) &= e_2 = \frac{W}{2J}\left(\alpha z_2 - \frac{1}{3}\right), \\ \wp(\omega_3) &= e_3 = \frac{W}{2J}\left(\alpha z_3 - \frac{1}{3}\right) \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

bestimmt ist. ω_1 ist reell, ω_3 rein imaginär. In (9) ist die Integrationskonstante so bestimmt, daß für $t = 0$ $z = z_3$ wird.

Wir werden später teilweise $\alpha \lessdot 1$ annehmen können. In diesem Falle findet man durch Entwickelung nach Potenzen von α und Vernachlässigung der Glieder von höherer als der ersten Ordnung in α

$$z_1 = \frac{1}{\alpha} + p^2\alpha, \quad z_2 = q - \frac{p^2}{2}\alpha, \quad z_3 = -q - \frac{p^2}{2}\alpha, \tag{11}$$

und daraus ergibt sich mit Hilfe bekannter Reihenentwickelungen [1]) die reelle Periode von z

$$2\omega_1 = 2\pi\sqrt{\frac{J}{2W}}\left[1+\frac{3}{16}(1-5p^2)\right]. \tag{12}$$

Quantelung nach der Schwarzschild-Epsteinschen Methode. Da z periodisch zwischen zwei Grenzen hin und her schwankt und φ eine zyklische Koordinate ist, ist die Bewegung bedingt periodisch. Wir können also, um nunmehr die quantentheoretisch ausgezeichneten Bewegungen zu bestimmen, die Schwarzschild-Epsteinsche Methode anwenden und stellen demgemäß die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung auf [2]). Sie muß sich in den Variablen φ und z durch Separation lösen lassen. Die zu φ und z gehörenden Impulskoordinaten sind

$$p_\varphi = \frac{\partial L}{\partial \dot\varphi} = J\dot\varphi(1-z^2), \quad p_z = \frac{\partial L}{\partial \dot z} = \frac{J\dot z}{1-z^2},$$

folglich wird nach (1) und (2)

$$W = \frac{1}{2J}\left[\frac{p_\varphi^2}{1-z^2}+(1-z^2)p_z^2\right]+MEz.$$

Führt man hierin durch die Beziehungen

$$p_\varphi = \frac{\partial S}{\partial \varphi}, \qquad p_z = \frac{\partial S}{\partial z} \tag{13}$$

die Wirkungsfunktion S ein, so erhält man die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \varphi}\right)^2 + (1-z^2)^2\left(\frac{\partial S}{\partial z}\right)^2 = 2J(1-z^2)(W-MEz). \tag{14}$$

Die Separation der Variablen ergibt

$$\frac{\partial S}{\partial \varphi} = \text{const} = C$$

und

$$(1-z^2)^2\left(\frac{\partial S}{\partial z}\right)^2 = 2J(1-z^2)(W-MEz)-C^2 = 2JWR(z),$$

unter Benutzung von (5) und (7). Es folgt nach (13)

$$p_\varphi = C, \qquad p_z = \frac{\sqrt{2JWR(z)}}{1-z^2}.$$

---

[1]) Vgl. z. B. Weierstrass-Schwarz, Formeln und Lehrsätze zum Gebr. d. ellipt. Funktionen, Berlin 1893, Art. 45.

[2]) Von F. Reiche (Ann. d. Phys. **54**, 401, 1917) und von S. Rotszajn (ebenda **57**, 81, 1918) sind die Quantenbedingungen für die Bewegung eines magnetischen Dipols im Magnetfelde aufgestellt worden, die natürlich dieselben sind, wie für einen elektrischen Dipol im elektrischen Feld. Die dort benutzte Näherung ist aber für den hier vorliegenden Fall nicht ausreichend.

Nun lauten die Quantenbedingungen

$$\int_0^{2\pi} p_\varphi \, d\varphi = n_1 h, \qquad \oint p_z dz = n_2 h,$$

wobei das Zeichen $\bigcirc$ bei dem Integral über z die Integration von $z_{\min.}$ bis $z_{\max.}$ und wieder zurück bis $z_{\min.}$ andeutet. Setzt man für p_φ und p_z die Werte ein, so wird die erste Quantenbedingung

$$2\pi C = n_1 h \tag{15}$$

und die zweite

$$\sqrt{2JW} \oint \frac{\sqrt{R(z)}}{1-z^2} dz = n_2 h. \tag{16}$$

Da einerseits $C \gtreqqless 0$, anderseits aber $\sqrt{R(z)}\,dz \geqq 0$ [vgl. (6)] ist, folgt

$$n_1 \gtreqqless 0, \qquad n_2 \geqq 0. \tag{17}$$

Das Integral in (16) führen wir nach A. Sommerfeld[1]) in der komplexen z-Ebene aus, aber nur in den beiden folgenden Fällen:

I. Es sei $0 \leqq \alpha \ll 1$. Die Werte z_2 und z_3, die der Integrationsweg nach (8) umläuft, sind dann durch (11) gegeben. Wir erweitern ihn zunächst so, daß er die Punkte $z = +q$ und $z = -q$ mit umfaßt. Dann gilt für alle von z durchlaufenen Werte bis auf Größen von höherer als der zweiten Ordnung in α

$$\frac{\sqrt{R(z)}}{1-z^2} = \frac{\sqrt{q^2-z^2}}{1-z^2} \sqrt{1 - \frac{z(1-z^2)}{q^2-z^2}\alpha}$$
$$= -i\left(\frac{\sqrt{z^2-q^2}}{z^2-1} - \frac{1}{2}\frac{z}{\sqrt{z^2-q^2}}\alpha - \frac{1}{8}\frac{z^2(z^2-1)}{(z^2-q^2)^{3/2}}\alpha^2\right).$$

An den Gliedern dieser Reihe läßt sich die Integration leicht durch Residuenbildung ausführen, und es wird

$$\oint \frac{\sqrt{R(z)}}{1-z^2} dz = 2\pi\left(1 - \sqrt{1-q^2} + \frac{2-3q^2}{16}\alpha^2\right)$$
$$= 2\pi\left[1 - |p| - \frac{\alpha^2}{16}(1-3p^2)\right],$$

also nach (16)

$$2\pi\sqrt{2JW}\left[1 - \frac{\alpha^2}{16}(1-3p^2)\right] - 2\pi|C| = n_2 h. \tag{18}$$

Durch Addition der ersten Quantenbedingung (15) folgt

$$2\pi\sqrt{2JW}\left[1 - \frac{\alpha^2}{16}(1-3p^2)\right] = (|n_1| + n_2)h$$

oder

$$W = \frac{n^2 h^2}{8\pi^2 J}\left[1 + \frac{\alpha^2}{8}(1-3p^2)\right], \tag{19}$$

---

[1]) A. Sommerfeld, Phys. ZS. 17, 491, 1916.

worin nach (17)

$$|n_1| + n_2 = n \geqq 0$$

ist.

II. Wir setzen $1 + 1/\alpha = \beta$ und nehmen an: $0 \leqq \beta \ll 1$ und $p = 0$, also $q = 1$. Dies ist der Fall eines „ebenen Pendels", welches Schwingungen ausführt. Es wird

$$R(z) = (1 - z^2)(1 - \alpha z),$$

also

$$z_1 = 1, \qquad z_2 = 1/\alpha = \beta - 1, \qquad z_3 = -1.$$

Daher ist für alle von z durchlaufenen Werte, bis auf Größen von höherer als der ersten Ordnung in β

$$\frac{\sqrt{R(z)}}{1 - z^2} = i\sqrt{\frac{\alpha z - 1}{1 - z^2}} = \frac{i\sqrt{\alpha}}{\sqrt{1 - z^2}}\sqrt{1 - \frac{\beta}{1 + z}}$$
$$= i\sqrt{\alpha}\left(\frac{1}{\sqrt{1 - z^2}} - \frac{1}{2}\frac{\beta}{(1 + z)\sqrt{1 - z^2}}\right).$$

Man wird hier über eine volle Schwingung integrieren müssen, d. h. z muß den Weg von $z_{\text{min.}}$ bis $z_{\text{max.}}$ und zurück zweimal durchlaufen Dann wird

$$\oint \frac{\sqrt{R(z)}}{1 - z^2} dz = 2\pi\beta\sqrt{\frac{\alpha}{2}}.$$

Setzt man

$$W + ME = W',$$

so wird $\beta = \frac{W'}{ME}$, folglich nach (16)

$$2\pi\sqrt{\frac{J}{ME}}\, W' = n_2 h. \tag{20}$$

Diese Gleichung besagt nichts anderes, als daß die Energie ein Vielfaches von $h\nu$ ist; denn für kleine Schwingungen ist die Schwingungszahl des „Pendels" $\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{ME}{J}}$.

Wenn das elektrische Feld verschwindet ($\alpha = 0$), so ergibt sich nach (19) für die Energie

$$W_0 = \frac{n^2 h^2}{8\pi^2 J}, \tag{21}$$

der bekannte Ausdruck für die ausgezeichneten Energiewerte eines Rotators. Da wir nun im Falle I die höheren Potenzen von $\alpha = \frac{ME}{W}$ fortgelassen haben, können wir auf der rechten Seite von (19) ohne weitere Vernachlässigung W durch W_0 ersetzen; dann wird

$$W = \frac{n^2 h^2}{8\pi^2 J}\left[1 + \frac{1}{8}\left(\frac{ME}{W_0}\right)^2\left(1 - \frac{3C^2}{2JW_0}\right)\right].$$

Setzt man noch

$$\frac{h}{4\pi^2 J} = a, \qquad \frac{2\pi^2 JME}{h^2} = b,$$

und führt für C seinen Wert aus (15) ein, so wird, wenn wir die Quantenzahlen bei W als Indices anfügen,

$$W^{(n_1 n_2)} = ha\left[\frac{n^2}{2} + \frac{b^2}{n^2}\left(1 - \frac{3n_1^2}{n^2}\right)\right]. \tag{22}$$

Wir werden nun weiter unten durch Einsetzen der Zahlenwerte erkennen, daß für $n \geqq 1$ $\frac{ME}{W_0}$, also auch $\frac{ME}{W} = \alpha$ eine kleine Zahl ist. Für $n \geqq 1$ ist also die Voraussetzung von Fall I erfüllt und die Energie durch (19) oder (22) gegeben.

In dem noch übrig bleibenden Falle $n = 0$, also $n_1 = n_2 = 0$, ist, wie man leicht sieht, Fall II erfüllt, und es folgt aus (20) $W' = 0$, also

$$W^{(00)} = -ME = -2hab, \tag{23}$$

d. h. das Molekül ruht in der stabilen Gleichgewichtslage $\vartheta = 0$ oder $z = -1$.

Quantelung mittels der Ehrenfestschen Adiabatenhypothese. Ehe wir aus der Quantelung unseres Problems die optischen Folgerungen ziehen, wollen wir die Quantelung noch auf einem anderen Wege bestätigen, auf den man leicht folgendermaßen geführt wird.

Denkt man sich das Feld seiner Größe nach „adiabatisch" veränderlich, während seine Richtung konstant ist, so bleibt, wie aus unserer ersten Quantenbedingung (15) hervorgeht, für die quantenmäßig ausgezeichneten Bewegungen die Komponente C des Impulsmomentes in bezug auf die Feldrichtung unverändert. Dagegen verändert sich die Energie W, die wir demgemäß als Funktion von E betrachten können. Die Beziehung zwischen E und W erhalten wir aus unserer zweiten Quantenbedingung (16). Schreibt man diese in der Form

$$\oint \frac{\sqrt{2J(1-z^2)(W-MEz)-C^2}}{1-z^2}\,dz = n_2 h$$

und differentiiert, so folgt

$$\oint \frac{dW - Mz\,dE}{\sqrt{R(z)}}\,dz = 0$$

oder nach (6), wenn man t statt z als Integrationsvariable einführt,

$$\int (dW - Mz\,dE)\,dt = 0, \qquad \frac{1}{M}\frac{dW}{dE} = \frac{\int z\,dt}{\int dt}. \tag{24}$$

Da die Integration nach z vom größten bis zum kleinsten Wert und wieder zurück zu erstrecken war, ist die Integration nach t über eine volle Periode $2\omega_1$ auszuführen. Die rechte Seite von (24) stellt demnach den zeitlichen Mittelwert $\bar{z}$ von z dar, und wir haben

$$dW = \bar{z} M dE. \tag{25}$$

Diese einfache Gleichung läßt sich leicht deuten. Sie ist nämlich nichts weiter als die Gleichung des Energieprinzips für den Fall eines langsam veränderlichen Feldes. Denn $\bar{z}$ ist die mittlere „Höhe" unseres „sphärischen Pendels". Erfährt das Feld E einen langsamen und gleichmäßigen Zuwachs dE, so wird die Energie unverändert bleiben, wenn man die potentielle Energie von der Höhe $\bar{z} = z$ aus rechnet. Bezieht man sie, wie wir es getan haben, auf die Höhe $z = 0$, so wächst die Energie demnach um $\bar{z} M dE$, übereinstimmend mit (25).

Wir kommen also zu dem Ergebnis, daß die quantenmäßig ausgezeichneten Bewegungen bei einer langsamen Veränderung des Feldes auf Grund der Gesetze der klassischen Mechanik wieder in quantenmäßig ausgezeichnete Bewegungen übergehen. Das ist aber die Aussage der Ehrenfestschen Adiabatenhypothese. Unsere Quantelung ist also, wie es sein muß, im Einklang mit der Adiabatenhypothese und läßt sich aus dieser allein herleiten, wenn die Quantelung für den feldfreien Fall vollzogen ist. „Feldfrei" bedeutet hierbei aber nur, daß die Größe des Feldes keine Rolle mehr spielt; seine Richtung muß als Vorzugsrichtung bestehen bleiben. Die beiden Freiheitsgrade der Rotation müssen also als inkohärent angesehen werden.

Setzen wir demnach in unseren Quantenbedingungen $E = 0$, so bleibt die erste Bedingung (15) unverändert; außerdem gilt, wie wir schon sahen, die Bedingung (21). Aus ihnen erlaubt die Adiabatenhypothese die Bedingungen für den allgemeinen Fall eines endlichen elektrischen Feldes abzuleiten, indem man unsere obigen Schlüsse rückwärts verfolgt. Da das Impulsmoment in bezug auf die Feldrichtung erhalten bleibt, muß die erste Quantenbedingung auch im allgemeinen Falle gelten. Die zweite ergibt sich aus der Gleichung (25). Da der Weg, der in der Umkehrung unserer obigen Schlüsse besteht, etwas künstlich erscheint, schlagen wir folgenden natürlichen Weg ein: Aus (9) folgt durch Integration nach t über die reelle Periode $2\omega_1$[1])

$$2\omega_1 \frac{W}{2J}\left(\alpha\bar{z} - \frac{1}{3}\right) = \int_t^{t+2\omega_1} \wp(t+\omega_3)\,dt$$
$$= -\frac{\sigma'}{\sigma}(t + 2\omega_1 + \omega_3) + \frac{\sigma'}{\sigma}(t+\omega_3) = -2\eta_1.$$

[1]) Wegen der Bezeichnungen und Reihenentwickelungen vgl. Weierstrass-Schwarz, l. c.

Macht man, wie schon oben, davon Gebrauch, daß für $n \geqq 1$ $\alpha \leqslant 1$ ist, so kann man nach Potenzen von α entwickeln und findet mit Hilfe der Werte von e_1, e_2, e_3 aus (10) und (11) bis auf Größen von höherer als der zweiten Ordnung

$$2\,\omega_1\,\eta_1 = \frac{\pi^2}{6}\left[1 - \frac{3}{8}(1-p^2)\alpha^2\right],$$

und daraus ergibt sich mit Benutzung des Wertes von $2\,\omega_1$ aus (12)

$$\bar{z} = \frac{1-3\,p^2}{4}\,\alpha.$$

Setzt man nun diesen Wert in die Differentialgleichung (25) ein, so wird

$$d\,W = \bar{z}\,M\,d\,E = \frac{1-3p^2}{4}\,\frac{M^2}{W}\,E\,d\,E,$$

$$W^2 - W_0^2 = \frac{1-3p^2}{4}\,M^2\,E^2 = \frac{1-3p^2}{4}\,W_0^2\,\alpha^2,$$

denn da $W - W_0 \leqslant W_0$ ist, kann man bei der Integration p als konstant betrachten und rechts W durch W_0 ersetzen. Es folgt

$$W = W_0\left[1 + \frac{\alpha^2}{8}(1-3\,p^2)\right]$$

oder nach (21)

$$W = \frac{n^2h^2}{8\,\pi^2 J}\left[1 + \frac{\alpha^2}{8}(1-3\,p^2)\right] \text{ für } n \geqq 1,$$

in Übereinstimmung mit (19).

Ist schließlich $n = 0$, also $n_1 = n_2 = 0$, so ruht das Molekül bei unendlich schwachem Feld, muß also die Lage kleinster potentieller Energie $\vartheta = 0$ oder $z = -1$ haben; daran ändert sich nichts, wenn das Feld endliche Werte annimmt, also ist

$$W^{(0\,0)} = -ME,$$

übereinstimmend mit (23).

Optische Folgerungen. Zu der Energie $W^{(n_1 n_2)}$ des starr gedachten Moleküls kommt die Energie

$$W^{(n_3)} = n_3\,h\,\nu_0$$

der Kernschwingung ν_0. Daher wird die gesamte Energie nach (22)

$$\left.\begin{aligned} W^{(n_1 n_2 n_3)} &= n_3 h\nu_0 + ha\left[\frac{n^2}{2} + \frac{b^2}{n^2}\left(1 - \frac{3\,n_1^2}{n^2}\right)\right] \text{ für } n \geqq 1 \\ &\text{und nach (23)} \\ W^{(0\,0\,n_3)} &= n_3\,h\,\nu_0 - 2\,hab \text{ für } n = 0. \end{aligned}\right\} \quad (26)$$

Das Molekül gehe nun aus dem durch die Quantenzahlen $n_1\,n_2\,n_3$ bestimmten Zustand in den durch $m_1\,m_2 m_3$ bestimmten Zustand größerer Energie über. Für die bei diesem Übergang absorbierte

oder beim umgekehrten Übergang emittierte Schwingungszahl ergibt die **Bohrsche** Frequenzbedingung, wenn man $|m_1| + m_2 = m$ setzt,

$$\left.\begin{aligned} \nu &= \frac{W^{(m_1 m_2 m_3)} - W^{(n_1 n_2 n_3)}}{h} \\ &= (m_3 - n_3)\nu_0 + a\left[\frac{m^2 - n^2}{2} + b^2\left\{\frac{1}{m^2}\left(1 - \frac{3 m_1^2}{m^2}\right) - \frac{1}{n^2}\left(1 - \frac{3 n_1^2}{n^2}\right)\right\}\right] \\ &\qquad \text{für} \quad m \geqq 1, \quad n \geqq 1 \\ \text{und} \\ \nu &= (m_3 - n_3)\nu_0 - a\left[\frac{n^2}{2} + 2b + \frac{b^2}{n^2}\left(1 - \frac{3 n_1^2}{n^2}\right)\right] \text{ für } m = 0. \end{aligned}\right\} \quad (27)$$

Den Fall $n = 0$ brauchen wir nicht zu berücksichtigen, da der rotationslose Zustand als Anfangszustand nicht vorkommt[1]).

Wir müssen nun untersuchen, welche Quantensprünge möglich sind. Zunächst läßt sich auf die äquatoriale Quantenzahl n_1 das Auswahlprinzip von **Rubinowicz** anwenden. Nach ihm ist

$$m_1 = n_1 + 1, \quad m_1 = n_1 \quad \text{oder} \quad m_1 = n_1 - 1. \qquad (28)$$

Außerdem gilt selbstverständlich $n_1 \leqq n$; $m_1 \leqq m$.

Auf die azimutale Quantenzahl n, die Summe aus dem Absolutwert $|n_1|$ der äquatorialen Quantenzahl n_1 und der Breitenquantenzahl n_2, kann man folgende Schlußweise anwenden. Für große Werte von n verschwindet, wie (26) zeigt, der Einfluß des elektrischen Feldes. Das **Bohrsche** Analogieprinzip verlangt nun diejenigen Beschränkungen der Quantensprünge, die für große Quantenzahlen Übereinstimmung mit der klassischen Theorie ergeben. Daraus folgt im feldlosen Falle[2])

$$m = n \pm 1. \qquad (29)$$

Diese Bedingung wird man also auch auf den Fall eines elektrischen Feldes übertragen dürfen. Sollte diese Extrapolation zu weitgehend sein, so wird man wenigstens den der Bedingung (29) nicht genügenden Spektrallinien eine geringere Intensität zuschreiben müssen, so daß wir von ihnen absehen können.

Für die Quantenzahl der Schwingung schließlich gilt $m_3 - n_3 = 0$ im Rotationsspektrum selbst, $m_3 - n_3 = 1$ für die Grundschwingung, $m_3 - n_3 = 2, 3, \ldots$ für die Oberschwingungen. Betrachten wir nur die Grundschwingung, so ist also

$$m_3 = n_3 + 1. \qquad (30)$$

---

[1]) A. **Kratzer** zeigt in einer Arbeit über die Rotationsspektren der Halogenwasserstoffe für den feldlosen Fall, daß infolge des Fehlens des rotationslosen Zustandes eine der beiden der Mitte benachbarten Linien einer Doppelbande ausfallen muß, wodurch der bisher vorhandene Widerspruch mit der Erfahrung beseitigt wird. Die Arbeit, von der mir Herr **Kratzer** freundlichst vor der Veröffentlichung Kenntnis gab, erscheint etwa gleichzeitig in dieser Zeitschrift.

[2]) Vgl. F. **Reiche**, ZS. f. Phys. **1**, 288, 1920.

Unter Berücksichtigung der Bedingungen (28) bis (30) ergibt sich nun aus der ersten Gleichung (27) für das obere Zeichen in (29)

$$\nu = \nu_0 + a\left[\left(n+\frac{1}{2}\right) - \left\{\left(\frac{1}{n^2}-\frac{1}{(n+1)^2}\right) - 3\left(\frac{n_1^2}{n^4}-\frac{m_1^2}{(n+1)^4}\right)\right\} b^2\right]$$

$$(n \geqq 1; \quad m_1 = n_1 + 1, \quad n_1, \quad n_1 - 1)$$

und für das untere Zeichen in (29)

$$\nu = \nu_0 - a\left[\left(m+\frac{1}{2}\right) - \left\{\left(\frac{1}{m^2}-\frac{1}{(m+1)^2}\right) - 3\left(\frac{m_1^2}{m^4}-\frac{n_1^2}{(m+1)^4}\right)\right\} b^2\right] \tag{31}$$

$$(m \geqq 1; \quad n_1 = m_1 + 1, \quad m_1, \quad m_1 - 1).$$

Ebenso folgt aus der zweiten Gleichung (27)

$$\nu = \nu_0 - a\left[\frac{1}{2} + 2b + (1 - 3n_1^2)b^2\right] \quad (n_1 = +1, \quad 0, \quad -1).$$

Ist $E = 0$, also $b = 0$, so kommt man auf das theoretisch und experimentell bekannte Liniensystem des feldfreien Falles zurück (äquidistante Streifen vom Abstand a, in der Mitte $2a$). Der Einfluß des Feldes besteht in einer Verschiebung und Aufspaltung der Linien. Benutzt man den Streifenabstand a als Einheit, so hängen Verschiebung und Aufspaltung allein von der dimensionslosen Konstanten b ab; diese enthält außer absoluten Konstanten das Trägheitsmoment und das elektrische Moment des Moleküls, sowie das elektrische Feld, alle drei Größen im Zähler. Hiernach dürften HCl, HBr und HJ für die Beobachtungen des Effektes am günstigsten sein, da sie große elektrische Momente und hohe Funkenpotentiale besitzen. Bei HCl und HBr sind die Trägheitsmomente aus den Messungen von E. S. Imes[1]) bekannt. Für die elektrischen Momente ist das Produkt aus dem elektrischen Elementarquantum und dem aus dem Trägheitsmoment berechneten Abstand der Kerne ein Näherungswert, der allerdings zu groß sein kann. Von den Funkenpotentialen ist nur bekannt, daß sie bedeutend höher sind als für Luft[2]). Setzt man nur das $1^1/_2$fache desjenigen Wertes ein, der für Luft zwischen Platten von 1 cm Abstand gilt, so erhält man für HCl $b = 0{,}12$.

Die folgende Figur[3]) zeigt nun die Lage der in der Nähe der Mitte gelegenen Linien nach (31).

Die Linie $1 \rightarrow 0$ verschiebt sich für $b = 0{,}12$ um $^1/_4$ des Streifenabstandes a und spaltet sich in zwei Komponenten vom Abstand $^1/_{20}\,a$.

---

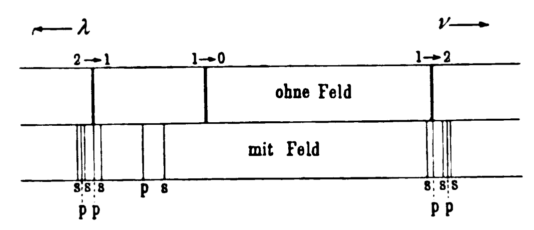
[1]) E. S. Imes, Astrophys. Journ. **50**, 251, 1919.

[2]) Vgl. K. Natterer, Wied. Ann. **38**, 663, 1889.

[3]) In der Figur ist der Deutlichkeit wegen für b ein größerer Wert (0,25) angenommen.

Namentlich die Verschiebung müßte bei Anwendung der von Imes erreichten Dispersion leicht nachzuweisen sein; denn Imes schätzt den größten Fehler seiner Wellenlängenbestimmungen auf 5 AE $= {}^1/_{40}\,a$. Außerdem wird es, namentlich bei HBr und HJ, möglich sein, noch größere Werte von b zu erreichen.

Obgleich die Anwendung polarisierten Lichtes bei den Messungen kaum möglich sein dürfte, werde noch der Polarisationszustand der



einzelnen Linien untersucht. Nach der Polarisationsregel von Rubinowicz ist für $m_1 = n_1 \pm 1$ der Polarisationszustand der Strahlung so, als ob sie von einem um die Feldrichtung kreisenden Elektron hervorgerufen würde, für $m_1 = n_1$ so, als ob sie von einem in der Feldrichtung schwingenden Elektron verursacht würde. Bei Beobachtung senkrecht zur Feldrichtung ist demnach die emittierte oder absorbierte Strahlung linear polarisiert, und zwar schwingt im ersten Falle der elektrische Vektor senkrecht zum Feld, im zweiten Falle parallel zum Feld. In der Figur ist dies durch die Buchstaben s und p für jede Linie angedeutet. Im Längseffekt, der aber experimentelle Schwierigkeiten bereiten dürfte, würden die s-Komponenten aus natürlicher Strahlung bestehen, die p-Komponenten ganz ausfallen.

Lichtelektrische Beobachtungen an isolierenden Metallsulfiden.

Von **B. Gudden** und **R. Pohl**.

Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juli 1920.)

§ 1. Wir haben vor einiger Zeit gezeigt[1]), daß Zinksulfide, die in gewöhnlichem Sinne Isolatoren sind und kein metallisches Aussehen zeigen, durch Bestrahlung mit Licht dann zu Leitern werden, wenn man hohe elektrische Felder anwendet, und zwar handelt es sich dabei um eine spektral sehr selektive Wirkung des Lichtes. Die Deutung dieser Beobachtungen wurde durch die Pulverform und die Unsicherheit in der chemischen Zusammensetzung der verwendeten Zinksulfidpräparate erschwert. Wir hielten es daher für notwendig, die gleichen Erscheinungen an einzelnen größeren Kristallstücken möglichst bekannter einfacher Zusammensetzung aufzusuchen. An Hand naheliegender Überlegungen schienen uns die als Mineralien zugänglichen Sulfide des Zn (reguläre Zinkblende), Cd (Greenockit) und Hg (Zinnober) geeignet, und wir bringen in folgendem die Ergebnisse.

§ 2. Die Versuchsanordnung bot gegen die frühere einige technische Verbesserungen, z. B. starke Wasserkühlung des Spaltes vor der Lichtquelle. Durch die Kühlung erhält man eine relativ größere Energie der ultravioletten Hg-Linien. Ferner konnte Energie und Strom dadurch gleichzeitig gemessen werden, daß das durch eine Lücke in der Thermosäule hindurchgehende Licht für die wirksame Bestrahlung des Kristalles ausreichte. Zur schnellen Veränderung der Lichtintensität dienten Drahtnetze. Wo Messungen in kontinuierlichem sichtbaren Spektrum notwendig waren, wurde eine Wolfram-Spiraldrahtlampe benutzt.

Die Kristalle waren ohne Rücksicht auf ihre Orientierung zu den Achsen in Kistenform (beim HgS $1 \times 1 \times 3\,mm^3$, beim ZnS $1 \times 2 \times 5\,mm^3$) geschnitten. Sie wurden zwischen Messingbacken mit Zinnzwischenlagen eingeklemmt und durch die 1×3 bzw. $1 \times 5\,mm^2$ große Fläche bestrahlt. Störende Übergangswiderstände wurden nicht beobachtet.

§ 3. Die ZnS-Kristalle, also reguläre Zinkblende, waren klar durchsichtig und zeigten in 1 cm Dicke etwa die Gelbfärbung eines

[1]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **2**, 181, 1920.

Tabelle 1. Zinkblende (ZnS); regulär, schwach gelblich durchsichtig.

Wellenlänge in $\mu\mu$	Feldstärke 13 000 Volt/cm Spannung 1300 Volt			Feldstärke 20 000 Volt/cm Spannung 2000 Volt		
	In der Sekunde auf den Kristall auffallende Lichtenergie in 10^{-8} cal/sec	Strom in 10^{-10} Ampere	Ausbeute in 10^{-2} Coulomb/cal	In der Sekunde auf den Kristall auffallende Lichtenergie in 10^{-8} cal/sec	Strom in 10^{-10} Ampere	Ausbeute in 10^{-2} Coulomb/cal
254	38,6 21,6	3,2 2,4	0,10	81,7	4,8	0,13
318	127 70 40,4	7,2 4,5 2,7	0,07	40,4	3,2	0,09
365	288 140 75 43	44,8 30,4 20,8 12,8	0,82	79,0 28,4	35,0 12,8	0,44
405	161,0 94,5 47,5 17,3	85,5 60,3 39,6 16,8	1,0	49,7 24,5	91,0 45,0	1,82
436	222 151 85,8 27	133 94,5 62 24,3	1,0	175 58 19,5	285 106,5 49	2,70
445–450 [1]	39,0 16,7	19,2 9,6	0,6			
450–455 [1]	—	—	—	29,2 9,1	43,7 10,8	1,12
475–480 [1]	56,0 28,8 18,7	8,0 4,5 2,7	0,18	34,6 16,6	9,3 3,4	0,27
546	115,0	0,8	0,007	115	1,1	0,01

schweren Flintglases[2]). Im Spektroskop betrachtet, ließ ein 3 mm dickes Stück unterhalb von 430 $\mu\mu$ kein Sonnenlicht mehr hindurch.

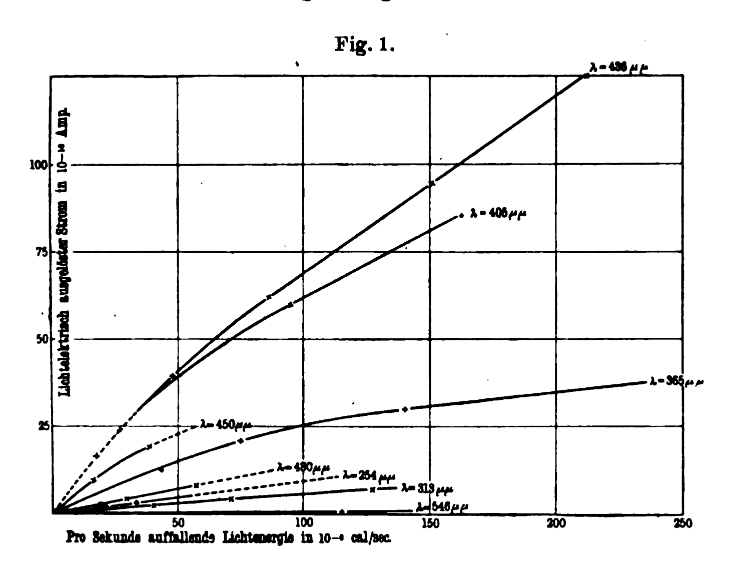
Ein ZnS-Kristall ergab bei 8000 Volt/cm keine zur Messung geeigneten Ströme, es trat noch kein deutliches Maximum auf. Bei 13 000 und 20 000 Volt/cm erhielten wir die Messungen, die in der

[1]) Kontinuierliches Spektrum einer Wolfram-Spiraldrahtlampe.

[2]) Die Kristalle des Fundortes enthalten nach Dana, the System of Mineralogy, 6. Aufl., 1914, S. 61, 1,6 Prom. Eisen.

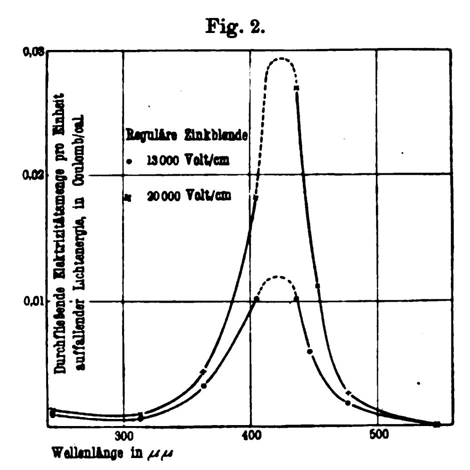
Tabelle 1 zusammengestellt sind. Für jede Wellenlänge ist der Strom bei verschiedenen Lichtintensitäten gemessen, und aus diesen Zahlen ist die Kurvenschar in Fig. 1 gezeichnet. Zahlreiche sonstige

Fig. 1.



Messungen haben uns gezeigt, daß man meist schon aus zwei Punkten die Abhängigkeit des Stromes von der Lichtintensität in der Nähe des Nullpunktes mit ausreichender Genauigkeit feststellen kann, wenn man sich auf kleine Ströme beschränkt.

Fig. 2.



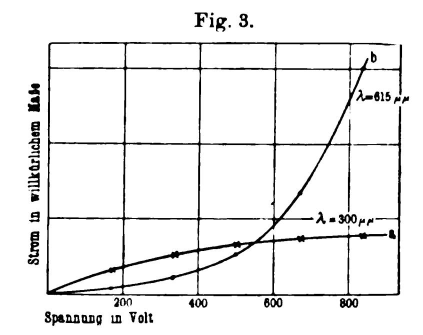
Die graphisch ermittelten Tangenten dieser Kurven im Nullpunkt betrachten wir als Maß der „spezifischen Wirksamkeit“ oder „Ausbeute“ bei den einzelnen Wellenlängen. Diese Werte für die Ausbeute sind in Fig. 2 eingetragen und man sieht wiederum, wie es auch bei mineralischem regulären ZnS durch den Kunstgriff der hohen Feldstärken gelingt, ein charakteristisches Maximum, und zwar bei etwa 420 $\mu\mu$, nachzuweisen. Der Effekt ist innerhalb der Galvanometerschwingungsdauer momentan.

Es sieht aus, als ob man eine Volumenionisation durch das Licht vor sich hat.

§ 4. Die Zinnoberkristalle zeigten in 1 mm dicker Schicht eine zwischen 605 und 610 $\mu\mu$ scharf einsetzende Absorption und waren unterhalb von 605 $\mu\mu$ auch für Sonnenlicht undurchlässig. Da Vorversuche alsgleich eine erhebliche Lichtempfindlichkeit mit einem Maximum bei etwa 615 $\mu\mu$ ergaben (vgl. Fig. 4), schien uns der Zinnober geeignet, zunächst einmal die Frage zu klären, in welcher Weise sich der Strom im Lichte für die verschiedenen Wellenlängen mit der Spannung ändert. Wir glaubten schon seit längerer Zeit Anzeichen dafür zu haben, daß ein prinzipieller Unterschied zwischen dem, was wir kurz den „selektiven Wellenbereich" nennen, und den übrigen Wellen mit nur „normalem" Effekt besteht.

In der Tat fanden wir diese Vermutung bestätigt. Wir geben als Beispiel die charakteristischen Kurven *a* und *b* der Fig. 3: Im Gebiete des normalen Effektes finden wir eine Stromspannungskurve mit deutlichem Sättigungsstrom, ähnlich wie man sie in ionisierten Gasen beobachtet. Im selektiven Wellenlängengebiet steigt dagegen der Strom mit zunehmender Spannung nahezu exponentiell in die Höhe. Ob auch da schließlich eine Wendung zur Sättigung eintritt, läßt unser derzeitiges Versuchsmaterial nicht entscheiden, da die Kristalle durch die dabei auftretenden starken lichtelektrischen Ströme tiefgehende Veränderungen erleiden.

Fig. 3.

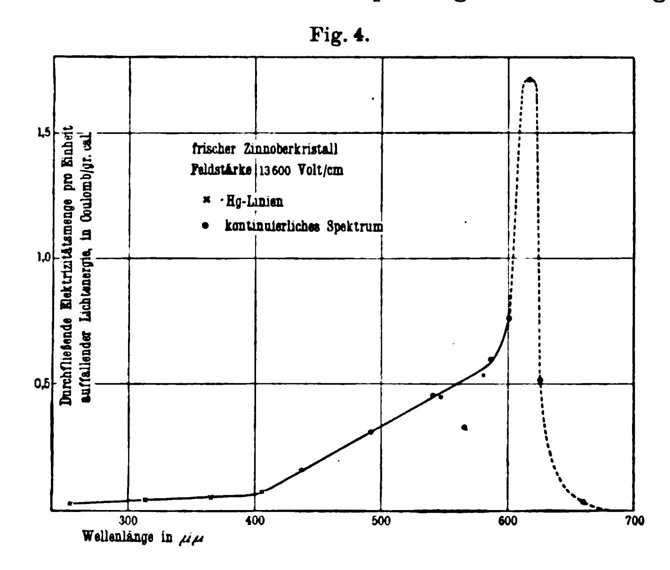


An der Grenze zwischen „normalem" und „selektivem" Gebiet — wir betonen noch einmal, daß das zunächst hier nur eine formal bequeme Bezeichnung sein soll — ergeben sich Kurven, die wir als eine Überlagerung beider Kurventypen deuten. Überdies wurden bei allen Wellenlängen oberhalb gewisser Spannungen, die für das „normale" Gebiet viel höher sind als für das „selektive", starke stoßweise Stromschwankungen beobachtet, die wir dem Einsetzen der Stoßionisation bei der Gasleitung in Parallele setzen möchten. In Rücksicht auf das seltene Material der großen Zinnoberkristalle und die durch starke Ströme eintretenden chemischen Veränderungen haben wir auch diese Frage einstweilen zurückstellen müssen.

§ 5. Der Unterschied der beiden Kurventypen *a* und *b*, steiler Anstieg des Stromes mit der Spannung im selektiven Gebiet, Sättigungsstrom beim Übergang zu Wellen mit normalem Effekt, erinnert wieder auffallend an die Kurven, die wir früher beim Oberflächenphotoeffekt der Alkalimetalle für die Zunahme der Elektronenausbeute mit wachsendem Einfallswinkel des Lichtes, d. h. wachsender Feldstärke des Lichtes senkrecht zur Metalloberfläche, beschrieben haben[1]). Ob das mehr als eine zufällige Ähnlichkeit ist, bleibe dahingestellt.

Wir möchten auf den charakteristischen Einfluß der Spannung inner- und außerhalb des selektiven Gebietes auch deswegen hinweisen, weil uns der Unterschied der Stromspannungskurven die Möglichkeit

Fig. 4.



eröffnet, Resonanzelektronen auch in solchen Spektralgebieten nachzuweisen, in denen wir zwar die Leitfähigkeit sowie die Wellenlänge des Lichtes, nicht aber die Energie des Lichtes messen können. — Wir hoffen auch die Stromspannungskurve mit Hinsicht auf das Ohmsche Gesetz bald weiter verfolgen zu können.

§ 6. Des weiteren haben wir am Zinnober, entsprechend den Messungen des § 1 an ZnS, die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der auffallenden Lichtenergie ermittelt und graphisch die Ausbeute für verschiedene Wellenlängen dargestellt. Die Fig. 4 gibt nach den Zahlen der Tabelle 2 die spektrale Verteilungskurve des HgS mit

---

[1]) R. Pohl und P. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 682, 1910, Fig. 14?

Tabelle 2.

Zinnober (HgS); hexagonal, tiefrot durchsichtig.

Wellenlänge in $\mu\mu$	Frischer Kristall: Feldstärke 18 600 Volt/cm: In der Sekunde auf den Kristall auffallende Lichtenergie in 10^{-10} cal/sec	Strom in 10^{-10} Ampere	Ausbeute in Coulomb/cal	Überlasteter Kristall: Feldstärke 8000 Volt/cm: In der Sekunde auf den Kristall auffallende Lichtenergie in 10^{-10} cal/sec	Strom in 10^{-10} Ampere	Ausbeute in Coulomb/cal	Feldstärke 5000 Volt/cm: In der Sekunde auf den Kristall auffallende Lichtenergie in 10^{-10} cal/sec	Strom in 10^{-10} Ampere	Ausbeute in Coulomb/cal	Feldstärke 1600 Volt/cm: In der Sekunde auf den Kristall auffallende Lichtenergie in 10^{-10} cal/sec	Strom in 10^{-10} Ampere	Ausbeute in Coulomb/cal
254	123,5 312 500 830	2,55 4,65 6,25 9,0	0,025	68 410 715	6,1 19,3 26,3	0,125	68 410 715	4,4 11,4 15,7	0,10	68 410 715	1,8 4,4 6,1	0,03
313	124 312 505 758	2,6 4,6 6,2 8,8	0,040	420 2990	45,5 161	0,145	394 1050 3030	21 41 89	0,09	380 1020 3180	6 11 22,7	0,03
365	70 174 298 500	2,4 5,2 7,2 9,7	0,042	157 475 2040 3540	23,6 58 173 240	0,16	136 475 2040 3540	8,75 23,7 77 107	0,08	136 475 2040 3540	2,6 7,0 17,5 24,5	0,02
405	71 179 312 530	3,9 7,35 9,9 14,4	0,077	190 940 1620	38,4 106 147	0,28	163 900 1152	21 57 78	0,2	177 885 1580	8,75 24,5 33,3	0,064
436	68 182 310 560	7,0 14,4 18,8 27,2	0,15	34 272 545	11,4 45 70	0,35	54,5 272 545	8,75 28,6 44,7	0,2	54,5 340 715	3,0 7,9 11,4	0,08
485—495	25,8 63,6 92,5	7,2 16,8 24,0	0,28									

490—500				670	212	0,55	510 815	87,5 107	0,3	510 815	17,5 21	0,07
530—550	27,8 52,0 127,0	11,7 23,6 53	0,44									
546	83,4 224 390 686	22,2 42 5 61,6 94	0,45	170 750 1360	96,5 290 420	0,6	170 750 1360	52,5 126 168	0,4	170 750 1360	12,6 28 36,7	0,11
579	51 159 282 498	24,4 61,0 95,5 153,5	0,54	115 374	184 343	2,1	136 395	87,5 147	1,0	136 428	19,2 42,0	0,18
580—590	22,2 44 111	11,8 24,8 65,6	0,56									
595—605	26,8 45	19,6 32	0,70									
610—620	20,6 62,5 92	28,8 78,5 128	1,73	45 177 300	263 1130 1490	9,4	27,2 181 314	63 200 316	2,8	28,6 188 296	12,8 31,5 42	0,35
620—630	45,5 76	23,4 30—40	0,5									
625—635	88,5	etwa 16	etwa 0,17	65,5 116	287 560	5,5				163 650 1070	22,8 55 75	0,18
650—660	282 475 760	4,8 8,55 13,6	0,02									
680—700				136 545 885	5,1 21 33	0,035	136 545 885	3,15 10,2 20,3	0,03	136 545 885	1,2 3,3 4,7	0,008

einem Maximum bei etwa 615 $\mu\mu$. Wir können das Maximum zwischen den Grenzen 605 und 625 $\mu\mu$ einschließen. Bei diesen beiden Wellenlängen lassen sich die Ströme ohne Schwankungen und gut reproduzierbar[1]) messen. In den dazwischenliegenden Gebieten des Maximums treten schon bei gleichen und auch bei erheblich geringeren Spannungen starke stoßartige Schwankungen der Stromstärke auf, die keine eindeutigen Werte der Ausbeute im Maximum bestimmen lassen, auch wenn man durch künstliche Verminderung der Lichtintensität den Absolutwert der Ströme klein hält.

§ 7. Die in § 6 für das selektive Gebiet erwähnten Stromstöße scheinen mit tiefgreifenden chemischen Veränderungen des Kristalles verbunden zu sein, vielleicht mit einer lokalen Umwandlung in die reguläre Modifikation des HgS, den leitenden schwarzen Metazinnabarit[2]). Denn es treten nach jeder Auslösung eines lichtelektrischen Stromes im selektiven Gebiet und mit seiner Größe ansteigend drei neue Erscheinungen auf:

1. der Effekt zeigt eine Trägheit, wie ihn später in § 10 angegebene Messungen an CdS näher erläutern;

2. die „Lichtempfindlichkeit"[3]) ist erheblich gesteigert, während die Dunkelleitfähigkeit einige Minuten nach Schluß der Belichtung ungeändert unmeßbar klein bleibt (siehe Fig. 5);

3. es genügen fortan kleinere Spannungen, um das selektive Maximum aus dem normalen Verlauf heraustreten zu lassen.

Alle drei Erscheinungen glauben wir dahin deuten zu können, daß sich unter dem Einfluß des Lichtes einzelne Kristallteile in eine leitende Modifikation verwandeln, die sich weiterhin zu leitenden Brücken verbinden, aber im Dunkeln langsam wieder zurückverwandeln. Dann wird die Dunkelleitfähigkeit wieder unmeßbar klein, sobald die Brücken unterbrochen sind; aber die noch vorhandenen leitenden

---

1) Die Ausbeute beträgt an dieser Stelle in Fig. 4 0,8 Coulomb/cal, das ist das Doppelte der höchsten Ausbeute, die wir an den empfindlichsten kolloidalen Alkalizellen nach Elster und Geitel (ohne Multiplikation durch Stoßionisation) beobachtet haben. Vgl. R. Pohl und P. Pringsheim, Die lichtelektrischen Erscheinungen, Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1912, S. 26. Ein solcher Vergleich hat natürlich nur dann Sinn, soweit es sich in den Kristallen nicht um die Bildung einer neuen leitenden Modifikation handelt. Trotz dieser hohen Leitfähigkeit zeigte das Zinnober keine Spur einer Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten im Licht, ein weiterer Beweis für die Unabhängigkeit der beiden Effekte.

2) Diese Umwandlung in Metazinnabarit läßt sich beim Zinnober durch eine Erhitzung auf über 375° reversibel hervorrufen. Sie wird irreversibel oberhalb 410° (Landolt-Börnstein, 4. Aufl.),

3) D. h. Ausbeute dividiert durch die aus Spannung und Kristalldicke berechnete „äußere Feldstärke".

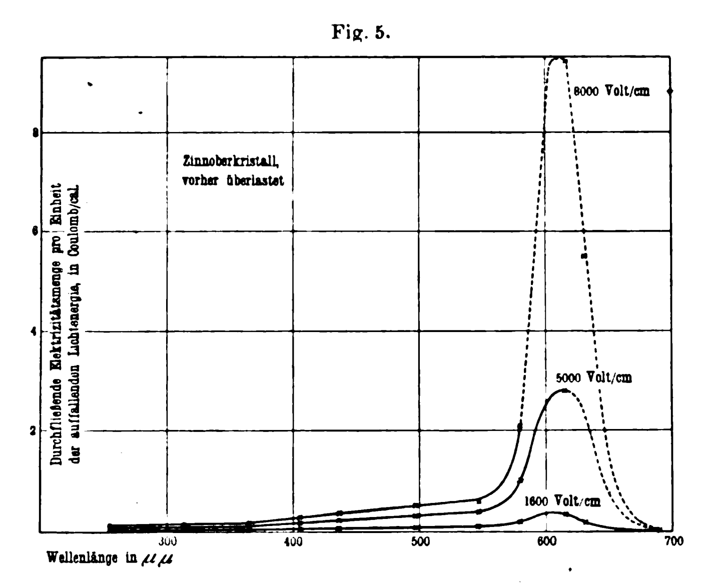


Reste genügen, um die elektrischen Feldlinien zu verkürzen, und erklären so durch hohe „innere Feldstärken“ die höhere Lichtempfindlichkeit bei konstant gehaltener äußerer Spannung.

§ 8. So ungeklärt bisher diese Veränderungen des Kristallgefüges im selektiven Gebiete sind, so können wir doch schon jetzt sagen, daß das allgemeine Bild der spektralen Verteilung erhalten bleibt. Wir geben in Fig. 5 die Messungen an einem Zinnoberkristallstück, das infolge starker Überlastung im Lichte so empfindlich geworden war, daß man zur Vermeidung der Stoßionisation im normalen Gebiet (§ 4, Schluß) nicht über eine äußere Feldstärke von 8000 Volt/cm hinausgehen konnte.

Beim Vergleich der Fig. 4 und 5, insbesondere bei den Wellenlängen unter 550 $\mu\mu$, beachte man die Verschiedenheit der Ordinaten-

Fig. 5.

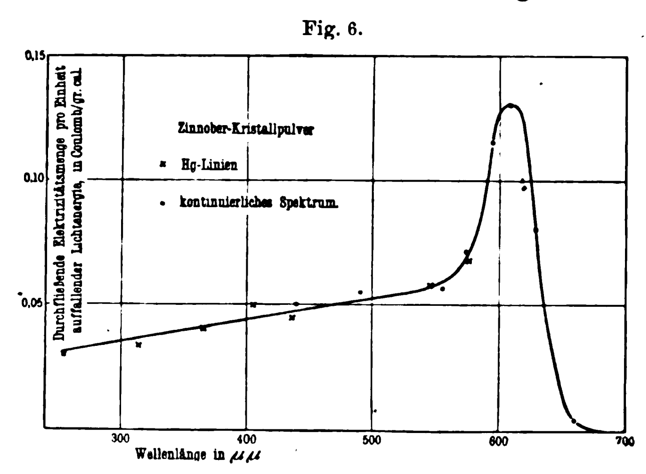


maßstäbe. Im selektiven Gebiet ist die Empfindlichkeit stark gestiegen, das Maximum ist etwas breiter und erreicht Ausbeuten bis zu 10 Coulomb/cal. Die Vorstellung, daß im Kristalle infolge der eingesprengten leitenden Partikel die wirksamen „inneren“ Feldstärken viel größer sind als die „äußeren“, dürfte zunächst als Erklärung ausreichen.

§ 9. Alle bisherigen Messungen beziehen sich auf die Kalorie **auffallender** Lichtenergie, und man wird einwenden, daß die wiedergegebenen Kurven durch optische Einflüsse, wie längs des Spektrums veränderliche Reflexionsverluste, entstellt sein können.

Ein wesentlicher Einfluß ist uns aus mehreren Gründen unwahrscheinlich (z. B. Einfluß des Feldes in Fig. 5, und stoßweises Schwanken des Stromes im selektiven Gebiet schon bei kleinen Feldstärken und Strömen). Es schien uns aber doch zweckmäßig, zum Vergleich die spektrale Verteilung an einem feinen Zinnoberkristallpulver aufzunehmen, das dem schwarzen Körper ohne Reflexionsverluste erheblich näher kommt, als das massive Kristallstück. Wir geben in Fig. 6 ein

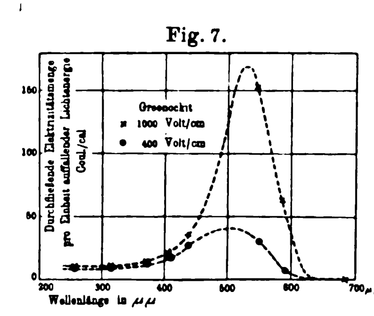
Fig. 6.



Beispiel, das bei einer Feldstärke von nur etwa 6000 Volt/cm gemessen worden ist und im wesentlichen Verlauf mit den früheren Beobachtungen übereinstimmt.

§ 10. CdS-Kristalle sind als Greenockit in größeren Stücken sehr selten. Uns standen zwei Stücke von etwa 3 mm Kantenlänge zur Verfügung. Sie zeigten eine zwischen 520 und 525 $\mu\mu$ einsetzende, auch für Sonnenlicht vollständige Absorption bis ins Ultraviolett hinein. Wir haben diese Kristalle mit Rücksicht auf ihre Seltenheit unzerschnitten untersucht. Die Fig. 7 gibt ein Bild der spektralen Empfindlichkeitsverteilung, das aber nur als vorläufig gelten soll, da die Zahlen nicht auf einheitlichen Messungen beruhen. Das Maximum dürfte bei etwa 530 $\mu\mu$ zu suchen sein.

Fig. 7.



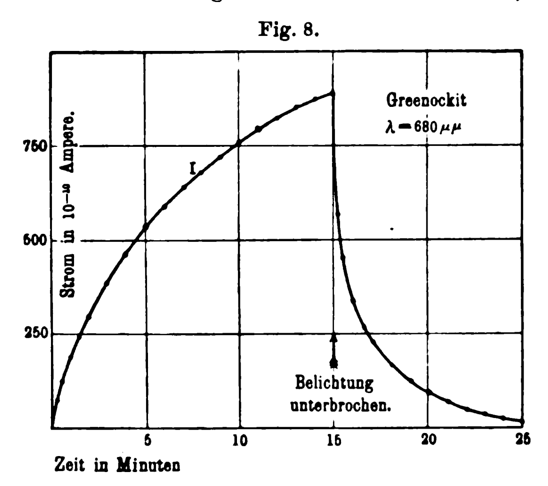
§ 11. Greenockit zeigte gleich nach den ersten, schon überlastenden Vorversuchen die gleichen Erscheinungen, die der Zinnober



nach Überlastung mit lichtelektrischen Strömen aufwies. Es liegt nahe, auch hier eine bisher unbekannte leitende Modifikation des CdS anzunehmen, die durch das Licht an einzelnen Stellen in umkehrbarer Weise entsteht.

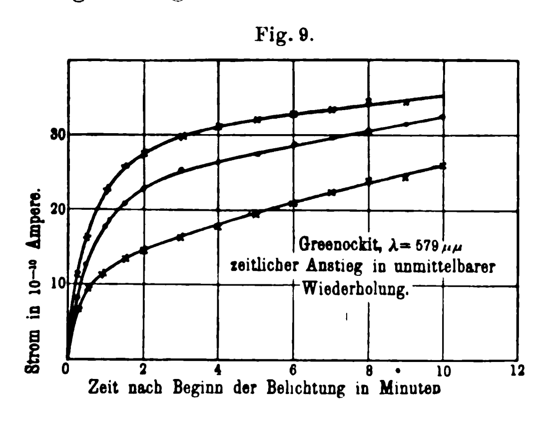
Insonderheit war am CdS die Kleinheit der äußeren Felder bemerkenswert, und die Trägheit im selektiven Gebiet, die weit über

Fig. 8.



das am Zinnober beobachtete hinausging. Die Fig. 8 gibt in Kurve I den zeitlichen Anstieg nach Beginn und Abfall nach Schluß der Belichtung. In Fig. 9 zeigen die Kurven II, III, IV wie bei jeder

Fig. 9.



Wiederholung der erste Anstieg rascher erfolgt, ohne im weiteren Verlauf erheblich höhere Werte zu erreichen. Uns scheinen gerade diese Beobachtungen sehr für das am Zinnober entwickelte Bild der leitenden Einschlüsse zu sprechen, die die Feldlinien verkürzen und

zu leitenden Brücken führen können, aber im Dunkeln im Laufe der Zeit wieder zurückgehen.

Unter diesen Umständen hat es keinen Wert, am CdS genauere spektrale Empfindlichkeitskurven analog dem an ZnS und HgS gewonnenen aufzunehmen, und wir verweisen auf eine weitere Untersuchung dieser ins Mineralogische führenden Frage durch Herrn Dr. Rose.

§ 12. Die in dieser Arbeit beschriebenen Erscheinungen geben wir wiederum nur als experimentelle Tatsachen. Ihre Deutung erscheint uns verfrüht, solange wir nicht wissen, wie tief das Licht in den Kristall eindringt und welchen Einfluß es auf den lichtelektrischen Strom hat, wenn die Absorption des Lichtes nur in oberflächlichen Schichten von etwa einer Wellenlänge Dicke statt im Innern des Kristalls erfolgt. Es ist durchaus nicht gesagt, daß die beobachteten Maxima die Eigenfrequenz von Elektronen wiedergeben. Manches spricht ja dafür, daß bei Lichtabsorption in festen Körpern Fälle vorkommen, die dem Absorptionsvorgang im Röntgengebiet analog sind, für den der Einsatz mit einem Maximum an der langwelligen Grenze charakteristisch ist. Wir kommen auf diese auch für die Auffassung der Dispersion wichtige Frage demnächst zurück, werden jedoch in unserer nächsten Mitteilung erst zeigen, daß die Erscheinung der lichtelektrischen Leitfähigkeit in hohen Feldern keineswegs auf isolierende Sulfide beschränkt ist, sondern sehr allgemein nachgewiesen werden kann, z. B. auch in so einfach gebauten Körpern, wie Diamant.

Zusammenfassung.

1. Einheitliche isolierende Kristallstücke von ZnS, CdS und HgS zeigen im Lichte bei Anwendung hoher elektrischer Felder eine spektral sehr selektiv verteilte Leitfähigkeit (vgl. Fig. 2, 5 und 7).

2. Die Leitfähigkeit im Lichte stellt sich momentan ein, sofern nicht in den selektiven Gebieten durch die lichtelektrischen Ströme chemische Veränderungen eintreten (§ 7).

3. Der Anstieg der Leitfähigkeit auf der langwelligen Spektralseite fällt mit der Grenze der optischen Absorptionsbande zusammen[1]).

Göttingen, Juli 1920.

Physikalisches Institut der Universität.

[1]) Wiederum haben wir dem Kuratorium der Kaiser-Wilhelm-Stiftung für Physik und der Jagor-Stiftung in Berlin für die Überlassung von Mitteln zu danken.



Thermische und elektrische Leitfähigkeit von Lithium zwischen 20 und 373° abs.

Von **Walther Meissner.**

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 22. Juli 1920.)

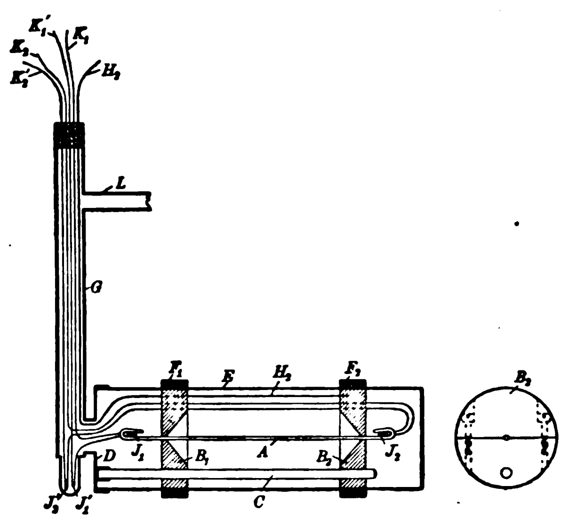
Die Untersuchung des Lithiums schien in mehrfacher Hinsicht interessant: Erstens ist Lithium als drittes Element im periodischen System das Metall mit dem einfachsten Atombau, für welches eine rationelle Elektronentheorie an Hand des experimentellen Befundes am ehesten möglich sein dürfte. Zweitens hat Lithium einen sehr hohen Wert der charakteristischen Temperatur $\Theta = \beta \nu_m$, nämlich nach verschiedenen Berechnungsarten[1]) im Mittel den Wert 425. Wäre es zutreffend, daß die Überleitfähigkeit bei „korrespondierenden Temperaturen“[2]) eintritt, d. h. bei solchen, die zur charakteristischen Temperatur $\Theta = \beta \nu_m$ in einem konstanten Verhältnis stehen, so müßte, da für Quecksilber $\Theta = 47$ ist und da es nach Kamerlingh Onnes bei 4,19° überleitend wird, Lithium schon bei etwa 38° abs. überleitend werden, also bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs sicher überleitend sein. Blei mit $\Theta = 90$ wird ja in der Tat bei einer erheblich höheren Temperatur als Quecksilber überleitend, wenn diese Temperatur bisher auch nicht genau gemessen wurde. Dagegen wird das von Kamerlingh Onnes untersuchte Zinn allerdings erst bei 3,8° abs. überleitend, trotzdem sein Θ-Wert etwa 150 ist. Dies kann eventuell an Verunreinigungen liegen, was auch noch nach den neuesten röntgenspektrographischen Ergebnissen Debyes über das Fehlen eines Elektronengitters beim Lithium[3]) verständlich wäre, die für die Anschauungen über die Natur der elektrischen Leitung wesentlich sind. An solchen Verunreinigungen kann es möglicherweise auch liegen, daß die vorliegenden Messungen, trotzdem der elektrische Widerstand bis herab zu 16° abs. verfolgt wurde, keinen Anhalt für eine Überleitfähigkeit des Lithiums ergeben. Daß das verwendete Kahlbaumsche Lithium noch merkliche Verunreinigungen enthält, geht aus dem Verlauf der Widerstandskurve deutlich hervor. Es ist also die Herstellung erheblich reineren Lithiums dringend erwünscht, welcher Mühe Herr Mylius sich auch unterziehen will. Da es aber fraglich ist, wie schnell die diesbezüglichen Arbeiten zum

---

1) C. E. Blom, Ann. d. Phys. (4) 42, 1397—1416, 1913.
2) E. Grüneisen, Verh. D. Phys. Ges. 20, 62, 1918.
3) Vgl. z. B. F. Haber, Berl. B[illegible]9, 990—1007, Nachschrift.

Ziele führen, mögen im folgenden die bisherigen Untersuchungen über die thermische und elektrische Leitfähigkeit des Kahlbaumschen Lithiums mitgeteilt werden.

1. Methode. Damit die früher[1]) von mir benutzte Methode beim Lithium, das sich nicht löten läßt, angewendet werden konnte, mußte sie wesentlich abgeändert werden. Verschiedene Versuche führten schließlich zu der in der Figur schematisch dargestellten Anordnung. Der zu untersuchende Draht A von etwa 0,5 mm Dicke und 5 cm Länge wird an zwei Stellen zwischen kreisrunde, längs eines Durchmessers geteilte und zusammenschraubbare Kupferscheiben B_1 und B_2 geklemmt. An den oberen Scheibenhälften sind an den Klemmstellen



kleine (nicht gezeichnete) Blattfedern angebracht, durch die der Draht A gegen die unteren Scheibenhälften auch beim Nachgeben des weichen Materials dauernd gepreßt wird. Die Scheiben B_1 und B_2 sind von einem Fiberstäbchen C getragen, das an einem Kupferdeckel D befestigt ist. Über das Ganze wird eine Kupferhülle E geschoben und mit D verlötet. Auf die Scheibe B_2 ist mit Schellack Seidenpapier geklebt, so daß ein elektrischer Kontakt zwischen B_2 und E nicht möglich ist. Durch Schellen F_1 und F_2 wird die Hülle E fest gegen die Scheiben B_1 und B_2 gedrückt, so daß zwischen B_1 und E guter elektrischer und thermischer, zwischen B_2 und E guter thermischer Kontakt ist. Das dünne Seidenpapier bietet keinen erheblichen Wärmewiderstand. Durch ein im Deckel eingelötetes Rohr G führt

---

[1]) W. Meissner, Ann. d. Phys. (4) **47**, 1001—1058, 1915.

eine isolierte Stromzuleitung H_2 zu B_2; die Rückleitung des Stromes erfolgt durch B_1, E und G. An die hervorstehenden Enden des Drahtes A sind die Lötstellen J_1 und J_2 zweier Differentialthermoelemente aus Kupfer-Konstantan in folgender Weise angeklemmt: Das Drahtende ist flachgedrückt, durchbohrt und an der Bohrung zurückgebogen. Durch das Loch ist die Lötstelle des Thermoelements, dessen Drähte 0,1 mm stark und seideumsponnen sind, gesteckt und das Ganze ist durch eine übergeschobene Stahlklammer (in der Figur fortgelassen), die ähnliche Form wie die bekannten Bureauklammern hat, zusammengeklemmt, so daß das Element auf mehrere Millimeter Länge den Draht A berührt und guten thermischen und elektrischen Kontakt hat. Die zweiten Lötstellen J_1' und J_2' der Differentialthermoelemente befinden sich in einem flachen Ansatz des Rohres G. Derselbe ist aus 0,1 mm dickem Kupferblech hergestellt, das sich beim Evakuieren des Apparats gegen die elektrisch isolierten Thermoelementdrähte gegenpreßt, so daß die Nebenlötstellen guten Wärmekontakt mit der Badflüssigkeit haben. Die vier Kupferdrähte K_1, K_1', K_2, K_2' der beiden Differentialthermoelemente und die Stromzuleitung H_2 führen aus dem Rohr G durch eine Siegellackkittung heraus. Der Apparat wird durch ein seitlich an G gelötetes Rohr L hoch evakuiert und in ein Bad konstanter Temperatur getaucht. Bei der praktischen Ausführung des Apparats empfiehlt es sich, die Stromzuleitung H_2 in eine besondere, eng anliegende Hülle parallel zu G zu verlegen, so daß die durch H_2 zugeführte Wärme nicht zum Apparat gelangt, sondern vorher an die Badflüssigkeit abgegeben wird. Auch die Einfügung der früher (a. a. O.) angegebenen günstigsten Zwischenstücke in G und H_2 ist mit Rücksicht auf die Messungen in flüssigem Wasserstoff erforderlich. Bei den letzteren wird ferner die früher beschriebene Vorkühlung der Stromzuführungen durch auf das Rohr G bzw. auf die Hülle von H_2 gelötete, mit flüssiger Luft gefüllte Vakuummantelgefäße aus Metall angewendet.

Die Messung selbst erfolgt in der Weise, daß die Spannung an den hervorragenden Enden des Versuchsdrahtes A vermittelst der Kupferdrähte K_1 und K_2 bei zwei verschiedenen Belastungsstromstärken und bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und mit der Spannung an den Enden eines vom gleichen Strom durchflossenen Normalwiderstandes verglichen wird. Vermittelst der Differentialthermoelemente (Kupferdrähte K_1, K_1' bzw. K_2, K_2') wird außerdem die Temperaturdifferenz zwischen den beiden hervorragenden Enden und der Badflüssigkeit gemessen, so daß die Abweichung von der Temperaturkonstanz der Drahtenden in Rechnung gesetzt werden kann. Das



Leitverhältnis $\lambda : \varkappa$ (λ = thermische, $\varkappa$ = elektrische Leitfähigkeit) und der elektrische Widerstand des Drahtes wird dann nach den a. a. O. mitgeteilten Formeln (2) und (3) berechnet.

Zur Prüfung des Apparates wurden Messungen an dem schon früher untersuchten Blei ausgeführt, die seine Brauchbarkeit erwiesen.

2. Besondere Maßregeln bei der Untersuchung von Lithium. Die Untersuchung des Lithiums bietet besondere Schwierigkeit wegen seiner Unbeständigkeit an der Luft. Zunächst wurde versucht, das Lithium mit einer dünnen schützenden Flüssigkeitsschicht zu bedecken und diese nach dem Einspannen des Lithiums und Zulöten des Apparates durch längeres Evakuieren und Erwärmen zu entfernen. Bei weitem am besten bewährte sich als schützende Flüssigkeit reinstes Paraffinöl. Unter dem Paraffinöl wurde das Lithium zu Blech von 0,6 mm Dicke ausgewalzt, von dem ein 0,6 mm dicker Streifen abgeschnitten wurde, so daß man ein dünnes Stäbchen von quadratischem Querschnitt erhielt. Dasselbe wurde dann unter Paraffinöl blank geschabt, an den Enden flach gedrückt, zum Einführen der Thermoelemente durchstochen und, mit Paraffinöl bedeckt, möglichst rasch in den Apparat eingesetzt, der dann zugelötet und sofort evakuiert wurde. Aber selbst bei raschestem Arbeiten läuft das Lithium dabei noch etwas an. Es gelang nie, einen einwandfreien elektrischen Kontakt herzustellen. Die entstehenden Verbindungen des Lithiums sind offenbar nichtleitend oder leiten nur elektrolytisch unter Polarisationserscheinungen: Der Strom sinkt nach dem Einschalten schnell, steigt bei Umkehr wieder, setzt aber schließlich ganz aus. Weiteres über den Widerstand der Oberflächenschicht ist unten mitgeteilt.

Nach den vergeblichen Versuchen mit schützenden Flüssigkeiten, wobei auch vergeblich versucht wurde, den Kontakt durch Eindrücken von Schneiden in das Lithium herzustellen, wurde dazu übergegangen, das Lithium in einer Kohlensäureatmosphäre in den Apparat einzusetzen. Der Draht wurde unter Paraffinöl hergerichtet, in Petroläther abgespült, in Kohlensäureatmosphäre blank geschabt und in den Apparat eingesetzt. Dabei befand sich der letztere in einem großen, oben offenen Glasgefäß, in dem man mit den Händen operieren konnte. Durch das Rohr L des Apparates (s. Figur), das zur Pumpe führt, und durch ein zweites in das Glasgefäß geführtes Rohr wurden kräftige Ströme von Kohlensäure eingeleitet, so daß die Kohlensäure dauernd über den Rand des Gefäßes überfloß. Natürlich muß man rasche Handbewegungen vermeiden. Bei diesem Verfahren behält das Lithium stundenlang eine völlig blank erscheinende Oberfläche.

Trotzdem ergab sich beim Einklemmen kein einwandfreier elektrischer Kontakt. Er wurde schon durch die unsichtbare dünne Oberflächenschicht verhindert.

Zum Ziele führte schließlich folgendes Verfahren: Die unteren Hälften der Kupferscheiben B_1 und B_2 wurden an den Klemmstellen amalgamiert und das blanke Lithium durch kräftigen Druck auf die amalgamierte Stelle gedrückt. Es bildet sich Lithiumamalgam, wobei die nichtleitende Oberflächenschicht offenbar zerstört wird. Hebt man aber das Lithium für einen Moment ab und legt es dann wieder auf, so ergibt sich nicht mehr ein einwandfreier Kontakt.

Die sich bildende Schicht Lithiumamalgam ist nur dünn, so daß eine Verunreinigung des Lithiums auf größere Tiefe nicht stattfindet. Die Amalgamschicht entspricht etwa einer dünnen Zinnlotschicht.

Bemerkenswert ist noch folgendes: Wenn nur die eine Klemmstelle amalgamiert war und guten Kontakt hatte, die andere aber nicht, so trat mehrfach der Fall ein, daß der Strom in der einen Richtung bestehen blieb, in der anderen Richtung aber alsbald nach Einschalten aussetzte. Eine nicht amalgamierte Berührungsstelle zwischen leicht angelaufenem Lithium und Kupfer zeigt also unter Umständen eine Gleichrichterwirkung. Die Amalgamierung der Lötstellen J_1 und J_2 der Thermoelemente, durch die bei Spannungsmessung mittels Kompensationsapparates kein Strom fließt, erwies sich als nicht unbedingt nötig, aber als zweckmäßig zur Gewährleistung widerstandsfreien Kontaktes.

Das in Kohlensäureatmosphäre eingesetzte Lithiumstäbchen war nach mehreren Wochen, als der Apparat, der sich in der Zwischenzeit ständig auf hohem Vakuum befand, auseinandergenommen wurde, nur wenig angelaufen.

3. Versuchsergebnisse. Es wurden zwei Lithiumstäbchen aus demselben von Kahlbaum in Stangen bezogenen Material untersucht, das eine nur zwischen + 56 und — 193°, das andere zwischen + 100 und — 250° C. Im gemeinsamen Temperaturgebiet stimmten die Messungen an den beiden Proben innerhalb der Beobachtungsfehler überein. Die Resultate sind in Tabelle 1 aufgeführt. In derselben sind folgende Bezeichnungen benutzt: $\lambda_1\ \lambda_0$ thermische Leitfähigkeit bei t^0 C $= T^0$ abs. und bei 0^0 C; $\varkappa_1\ \varkappa_0$ elektrische Leitfähigkeit bei t^0 C $= T^0$ abs. und bei 0^0 C; $R_1\ R_0$ Widerstand des Drahtes zwischen den Stromzuführungsstellen bei t^0 und bei 0^0 C; $r = \frac{R}{R_0} = \frac{\varkappa_0}{\varkappa}$ Widerstand auf den Wert 1 bei 0^0 C bezogen.



Tabelle 1.

t	T	r	$10^3 \frac{dr}{dT}$	$\frac{10^3}{r} \frac{dr}{dT}$	$\frac{10^8 \lambda}{\varkappa}$	$\frac{\lambda}{\varkappa} : \frac{\lambda_0}{\varkappa_0}$	$\frac{10^8 \lambda}{\varkappa T}$	$\frac{\lambda}{\varkappa T} : \frac{\lambda_0}{\varkappa_0 T_0}$	$\frac{\lambda}{\lambda_0}$[1]	$\frac{\lambda_0}{\lambda}$
101,26	374,35	1,4405	4,35	3,02	988	1,47	2,64	1,19	1,02	0,98
56,48	329,57	1,2456	4,35							
19,75	292,84	1,0859	4,35	4,00	670	1,11	2,29	1,04	1,02	0,98
0		1			(604)	1	(2,21)	1	1	1
	90,90	0,1737	4,21	24,2	122	0,201	1,34	0,61	1,16	0,86
	80,14	0,1306	3,85	29,5	29,5					
	20,42	0,0078	0,25	34	12,8	0,021	0,63	0,29	2,9	0,35

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß der Temperaturkoeffizient $\frac{dr}{dT}$ zwischen 0 und 100° C nahezu konstant ist.

Ein Vergleich mit dem früher untersuchten reinen Kupfer[2]) zeigt, daß der Abfall von r bei Lithium bis hinab zu 90° abs. viel steiler ist als bei Kupfer. Bei 90,9° ist für Kupfer $r = 0{,}1876$, für Lithium $r = 0{,}1737$, also um 8 Proz. kleiner als für Kupfer. Bei 20,4° dagegen ist für Kupfer $r = 0{,}0022$, für Lithium $r = 0{,}0073$, also 3,3 mal so groß wie für Kupfer. Hieraus folgt mit Rücksicht auf die bei reinen Metallen angenähert vorhandene Proportionalität ihrer Widerstände bei gleichen korrespondierenden Temperaturen[3]), die ein Schneiden der r-T-Kurven unterhalb 0° C ausschließt, die in der Einleitung betonte geringe Reinheit des untersuchten Kahlbaumschen Lithiums.

Der Widerstand wurde, indem man den Wasserstoff unter vermindertem Druck sieden ließ, noch bis zu 16° abs. verfolgt, wobei der Temperaturkoeffizient den in Tabelle 1 aufgeführten Wert $0{,}25 \cdot 10^{-3}$ beibehielt.

Der Wert von $\lambda/\varkappa T$ ist nach Tabelle 1 bei Zimmertemperatur ein ähnlicher wie bei den früher untersuchten schwereren Metallen. Er steigt aber bei Temperaturerhöhung auf 100° C um 15 Proz. an. Für das untersuchte Lithium ist also das Lorenzsche Gesetz $\lambda/\varkappa T =$ constans schon zwischen 0 und 100° C keineswegs erfüllt. Unterhalb 0° C fällt der Wert von $\lambda/\varkappa T$ wie bei den früher untersuchten Metallen weiter erheblich ab. Der Anstieg von $\lambda/\varkappa T$, den Gehlhoff und Neumeier[4]) unterhalb 0° C für ihrer

[1]) Berechnet aus $\frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{\lambda}{\varkappa} \cdot \frac{\varkappa_0}{\lambda_0} \cdot \frac{1}{r}$.

[2]) W. Meissner, a. a. O., S. 1036.

[3]) E. Grüneisen, a. a. O.

[4]) Georg Gehlhoff und Friedrich Neumeier †, Verh. D. Phys. Ges. **21**, 201—217, 1919.

Angabe nach reines Quecksilber gefunden haben, bildet also bisher eine beachtenswerte Ausnahme.

Der in Tabelle 1 eingeklammerte Wert von $\lambda_0/\varkappa_0$ wurde durch graphische Interpolation bestimmt.

Der Wert von λ ist für das untersuchte Lithium zwischen 0 und 100° nahezu konstant, wächst unterhalb 0° C aber erheblich an. Für reineres Lithium wird dieses Anwachsen vermutlich noch erheblich größer sein.

Der absolute Wert von $\varkappa_0$, der an dem ungenau geformten Stäbchen nur roh bestimmt werden konnte, stimmt innerhalb der möglichen Meßfehler von etwa 10 Proz. mit dem von Guntz und Broniewski[1]) angegebenen Wert

$$\varkappa_0 = 1/8{,}55 \,.\, 10^{-6} = 11{,}7 \,.\, 10^4 \,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$$

überein. Danach wäre nach Tabelle 1 für Lithium etwa

$$\lambda_0 = 604 \,.\, 10^{-8} \,.\, 11{,}7 \,.\, 10^4 = 0{,}7 \,\mathrm{Watt\,cm^{-1}\,Grad^{-1}}$$
$$= 0{,}17 \,\mathrm{g\,Cal\,cm^{-1}\,Grad^{-1}\,sec^{-1}}.$$

Eine genauere Bestimmung des Absolutwertes von $\varkappa$ und λ soll später erfolgen, falls es gelingt, reineres Lithium herzustellen.

Von Guntz und Broniewski ist auch die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von Lithium zwischen + 100° und — 190° C untersucht worden. Tabelle 2 gibt eine Zusammenstellung ihrer Werte mit den von mir gefundenen.

Tabelle 2.

t	r nach	
	Meissner	Guntz u. Bron.
99,3	1,4315	1,485
0	1	1
— 187,0	0,1535	0,157

Nach den Beobachtungen bei — 187° müßte man das Kahlbaumsche Lithium für reiner als das von Guntz und Broniewski selbst dargestellte Lithium halten. Der hohe Wert von r, den Guntz und Broniewski bei 99,3° finden, spräche für das Gegenteil; doch ist die Differenz zwischen den bei dieser Temperatur gefundenen Werten so groß, daß sie kaum auf Verunreinigungen zurückzuführen sein dürfte.

Charlottenburg, Juli 1920.

[1]) A. Guntz und W. Broniewski, C. R. **147**, 1474, 1908.

Würfelatome, periodisches System und Molekülbildung.

Von A. Landé.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 21. Juli 1920.)

I. Teil.

§ 1. a) Die Gründe, welche gegen die Vorstellung ebener Elektronenringsysteme und für eine räumliche Anordnung der Elektronen im Atom sprechen, haben sich in letzter Zeit gehäuft. Es sei nur erinnert an die Forderung der Kristallgittertheorie, den Abstoßungsterm δ^{-9} in der Kompressibilität regulärer Kristalle [1]) als elektrostatische Wirkung von Würfelschalen [2]) zu deuten, ein Ergebnis, das auch aus den Symmetrieeigenschaften dieser Kristalle ableitbar ist [3]). Von chemischer Seite her hat zuerst Lewis [4]) die in der Kosselschen [5]) Auffassung des periodischen Systems eine so große Rolle spielende stabile Konfiguration von acht Elektronen als Würfel gedeutet, ein Gedanke, der von J. Langmuir [6]) zur Veranschaulichung und Systematisierung chemischer Verbindungen erweitert wurde. Es fragt sich nun, wie die Würfelhypothese mit der Bohrschen Vorstellung zu vereinigen sei, daß die Elektronen auf quantentheoretisch bestimmten Bahnen um den positiven Atomkern laufen.

b) Auf der Suche nach Lösungen des Achtkörperproblems von der Art, daß die Gesamtheit der verschlungenen Elektronenbahnen die Spiegelungs- und Drehungsgruppe des Würfels aufweisen, zeigte sich als einfachster Weg der, das Achtkörperproblem auf ein Einkörperproblem zu reduzieren [7]), indem man bereits in jedem einzelnen Augenblick einige der Symmetriebedingungen erfüllt, und

---

[1]) M. Born und A. Landé, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 210, 1918.
[2]) M. Born, ebenda **20**, 230, 1918.
[3]) H. Thirring, Phys. ZS. **21**, 1920.
[4]) G. N. Lewis, Journ. of the Amer. Chem. Soc. **38**, 762, 1916.
[5]) W. Kossel, Ann. d. Phys. **49**, 229, 1916.
[6]) I. Langmuir, Journ. of the Amer. Chem. Soc. **41**, 868, 1919.
[7]) A. Landé, Sitzungsber. d. Berliner Akad. d. Wiss. 1919, S. 101.

durch passende Anfangsbedingungen auch die übrigen zur Erfüllung bringt, ähnlich wie der von Sommerfeld [1]) in die Physik eingeführte Ellipsenverein das n-Körperproblem in der Ebene bei axialer Symmetrie der Bahnengesamtheit löst. Gruppentheoretische Betrachtungen führen dann dazu, für die acht Elektronen folgende Spiegelungsbedingungen in jedem Moment zu postulieren [2]): Sind xyz die Koordinaten des Elektrons I, so sollen die der anderen sieben mitbestimmt sein, nämlich mit I zusammen auf den acht Ecken eines Quaders liegen:

$$\left.\begin{array}{llll} \text{I. } x, y, z & \text{II. } x, -y, -z & \text{III. } -x, y, -z & \text{IV. } -x, -y, z \\ \text{V. } -x, -y, -z & \text{VI. } -x, y, z & \text{VII. } x, -y, z & \text{VIII. } x, y, -z \end{array}\right\} \quad (1)$$

Da dann keins der acht Elektronen bevorzugt ist, braucht man ihnen nur noch gleichberechtigte Anfangsgeschwindigkeiten zu geben, um die Gleichberechtigung (1) dauernd für alle Zeiten zu erhalten. Der Quader wird dabei zwar fortwährend seine Gestalt ändern, aber doch im xyz-System orientiert bleiben. Um der Bahnengesamtheit Würfelsymmetrie zu verleihen, schreiben wir zu zwei Zeitpunkten t_1 und t_2 folgende Bedingungen vor:

$$\left.\begin{array}{lll} x(t_1) = y(t_1), & \dot{x}(t_1) = -\dot{y}(t_1), & \dot{z}(t_1) = 0 \\ z(t_2) = x(t_2), & \dot{z}(t_2) = -\dot{x}(t_2), & \dot{y}(t_2) = 0 \end{array}\right\} \quad (2)$$

Durch (1) ist das Achtkörperproblem auf ein Einkörperproblem reduziert, und die Bedingungen (2) ergeben zusammen mit (1), daß das lösende Bahnensystem wirklich die Symmetrie der 48 gleichwertigen Punkte eines Würfels hat (Würfelverband).

Entsprechendes gilt auch für nur vier Elektronen, deren Bewegungsgleichungen man durch die Koordinatenverknüpfung

$$\text{I. } x, y, z \qquad \text{II. } x, -y, -z \qquad \text{III. } -x, y, -z \qquad \text{IV. } x, -y, -z \qquad (3)$$

auf ein Einkörperproblem reduziert. Durch Auferlegung der Bedingungen (2) erreicht man, daß die Bahnengesamtheit die Symmetrie der 24 gleichwertigen Punkte eines regulären Tetraeders aufweist (Tetraederverband).

Auch 12 Elektronenbahnen im Tetraederverband und 24 oder 48 Elektronenbahnen im Würfelverband sind auf diese Weise als periodische Lösungen eines Einkörperproblems zu behandeln.

Explizite Bahnkurven können für die Grenzfälle kleiner und großer Zentralladung $+eZ$ angegeben werden. (Dynamik II, III.)

---

[1]) A. Sommerfeld, Phys. ZS. **19**, 297, 1918.

[2]) A. Landé, Dynamik der räumlichen Atomstruktur, 1. bis 4. Mitteilung, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 2, 644, 653, 1919; ZS. f. Phys. **2**, 83, 1920. Diese Arbeiten werden im folgenden zitiert als „Dynamik I, II, III, IV".

c) Bei kleinem Z beschreiben die acht bzw. vier Elektronen um die Ecken eines Würfels bzw. eines regulären Tetraeders näherungsweise kleine Kreisbahnen (Fig. 1 u. 2). Die exakte Berechnung der gegenseitigen Bahnstörungen und die Quantelung dieser Bahnen führt zu folgenden Energien für das Würfel- bzw. das Tetraederatom:

$$\left.\begin{aligned} W_8 &= -8\frac{Nh}{n^2}\cdot Z'^2\frac{4Z'}{27.2{,}26}\left[1-\frac{Z'}{3.2{,}26}\left(\frac{0{,}457}{2.2{,}26}\right)^2+\cdots\right], \\ &\quad \text{mit} \quad Z' = Z - 2{,}4686 \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

$$\left.\begin{aligned} W_4 &= -4\frac{Nh}{n^2}\cdot Z'^2\frac{4Z'}{27.0{,}344}\left[1-\frac{Z'}{3.0{,}344}\left(\frac{0{,}466}{2.0{,}344}\right)^2+\cdots\right], \\ &\quad \text{mit} \quad Z' = Z - 0{,}9185 \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Dabei ist Z' als so klein vorausgesetzt, daß in der eckigen Klammer das zweite Glied bereits klein gegen die Eins ist, weil nur dann die folgenden Reihenglieder fortgelassen werden dürfen.

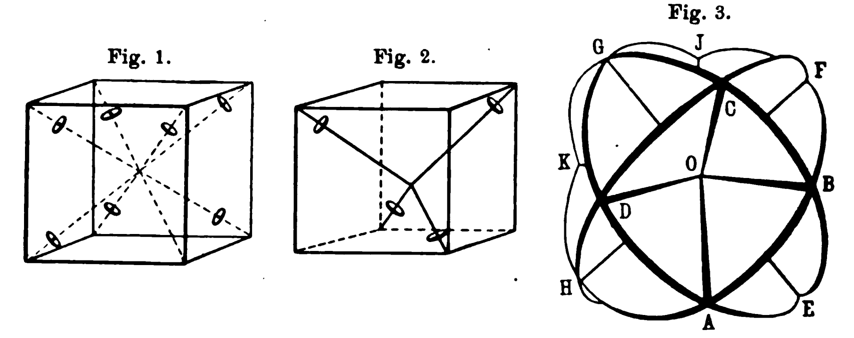


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

d) Anders bei großem Z. Hier ergibt sich, zunächst bei vier Elektronen, ein Bahnenverband von Würfelsymmetrie auf folgende Weise. Das Elektron I beschreibt nahezu einen Kreis um den Kern als Zentrum, dessen Ebene senkrecht auf einer der vier Hauptdiagonalen eines Würfels steht. Die anderen drei Elektronen beschreiben dann entsprechend (3) andere Kreise senkrecht auf den anderen drei Würfeldiagonalen (Fig. 3). Bei kleineren Z ergeben sich durch gegenseitige Störungen der Elektronen kleine Ausbiegungen aus diesen Kreisbahnen. Die Berechnung dieser Störungen und die Quantelung der Bahnen ergibt als Energie des Atoms

$$W_4 = -4\frac{Nh}{n^2}Z'^2\left[1-\frac{39}{64}\left(\frac{0{,}443}{Z'}\right)^2+\cdots\right], \quad Z' = Z - 0{,}968, \tag{6}$$

wobei Z' als so groß vorausgesetzt ist, daß das zweite Glied in der eckigen Klammer klein neben der Eins ist. Das ist aber bis herab zu $Z = 4$ der Fall, so daß also (6) bereits bei $Z = 4$ als eine gute Näherung zu betrachten ist.

Für **acht** Elektronen sind bei großem Z mit (1) verträgliche Würfelbahnen möglich, bei denen ebenfalls die vier ineinandergestellten Kreise der Fig. 3 beschrieben werden, jedoch in der Art, daß jedes einzelne Elektron für sich eines der acht sphärischen Dreiecke, welche den Würfelecken entsprechen, umläuft, und zwar mit um so schärfer ausgefahrenen Dreiecksecken, je größer Z ist. Es stößt nämlich an jeder Dreiecksecke (diese Ecken liegen auf den Ebenen $x = 0$, $y = 0$, $z = 0$) wegen (1) mit einem anderen Elektron zusammen, und danach setzt letzteres die Kreisbahn des ersteren und ersteres die Kreisbahn des letzteren fort. Jedoch sind diese acht geknickten Bahnen aus Stabilitätsgründen unwahrscheinlich, weil ja jede minimale Bahnstörung den Zusammenstoß nicht mehr im richtigen Winkel stattfinden lassen würde und dadurch die Bahnen nach dem Stoß, wenn ein solcher überhaupt zustande kommt, ganz aus der Ordnung fallen müßten.

e) Dagegen hat Herr **Madelung** zusammen mit Verfasser [1]) stabile Würfelbahnen für acht Elektronen angegeben, die den Bahnen der Fig. 3 gleichen. Nur sollen jetzt auf jedem der vier Kreise zwei Elektronen hintereinander herlaufen im Winkelabstand 75°. Für diese Bahnen gelten dann nicht mehr in jedem Augenblick die Bedingungen (1), sondern die Bedingungen (2)

$$\left.\begin{array}{llll} \text{I. } x, y, z & \text{II. } x, -y, -z & \text{III. } -x, y, -z & \text{IV. } -x, -y, z \\ \text{V. } x', y', z' & \text{VI. } x', -y', -z' & \text{VII. } -x', y', -z' & \text{VIII. } -x', -y', z' \end{array}\right\} \quad (7)$$

für je zweimal vier Elektronen. Dadurch reduzieren sich aber die Bewegungsgleichungen nicht mehr auf ein Einkörperproblem, sondern auf ein wesentlich komplizierteres Zweikörperproblem, nur etwas vereinfacht durch die Forderung der Periodizität der Bahnlösungen. Da die Störungstheorie dieses Modells noch nicht durchgeführt ist, kann nur der erste Näherungswert für die Energie bei großem Z angegeben werden, nämlich

$$W_8 = -8\frac{Nh}{n^2}(Z - 2{,}486)^2. \qquad (8)$$

Jedoch ist dieser Wert bis herab zu $Z = 7$ als eine sehr gute Näherung anzusehen, da die gegenseitigen Bahnstörungen der Elektronen sicher nicht wesentlich größer als bei obigen zu (6) führenden Bahnen von vier Elektronen sind. Die Stabilität dieses Modells ist wegen der Kleinheit der Abschirmungszahl $s_8 = 2{,}486$ erheblich größer als bei einem ebenen Ring von acht Elektronen mit $s_8 = 2{,}805$.

[1]) E. **Madelung** u. A. **Landé**, ZS. f. Phys. **2**, 230—235, 1920.



Dies ist wohl der Grund, warum Würfel von acht Elektronen eine so bevorzugte Rolle im periodischen System der Elemente spielen. Bemerkenswert bei den bisher behandelten räumlichen Atommodellen ist, daß der Gesamtdrehimpuls des ganzen Atoms gleich Null ist, indem die Drehimpulse der einzelnen Elektronenbahnen sich nach Größe und Richtung gegenseitig aufheben.

§ 2. a) Die Frage, ob noch andere räumliche Elektronenbahnen möglich sind, kann allgemein dahin beantwortet werden, daß man aus p Elektronen stets einen Bahnenverband herstellen kann, der die Symmetrie der $4p$ gleichwertigen Punkte auf einer p-seitigen Doppelpyramide besitzt. Man denke sich nämlich auf einer Kugel außer den Polen und dem Äquator einen schiefliegenden größten Kreis K_1, dessen Orientierung gegen den Äquator durch den Neigungswinkel θ und durch das Azimut α_1 bestimmt ist, und auf K_1 ein Elektron, dessen Lage durch den Phasenwinkel φ_1 auf K_1 festgelegt ist. Jetzt vervielfache man diesen Kreis auf der Kugel zu p Kreisen $K_1 K_2 \ldots K_p$ mit gleichem θ, deren Azimute $\alpha_1 \alpha_2 \ldots \alpha_p$ in gleichen Abständen $2\pi/p$ einander folgen, während die Phasen φ der Elektronen stets die gleichen sind: $\varphi_1 = \varphi_2 = \ldots \varphi_p$. Da dann keins der auf einem regulären p-Eck liegenden Elektronen bevorzugt ist, erhält sich bei gleichberechtigten Anfangsgeschwindigkeiten diese Gleichberechtigung dauernd, und das p-Körperproblem reduziert sich auf ein Einkörperproblem. Bei großen Z können diese p Elektronen einfach auf den angegebenen Kreisen $K_1 K_2 \ldots K_p$ laufen, ohne wesentliche Bahnstörungen durch gegenseitige Kräfte zu erleiden. Der Winkel θ der Drehungsachsen gegen die Polachse ist so auszuwählen, daß der Gesamtimpuls des Atoms um die Polachse ein Vielfaches mh des Wirkungsquantums h wird, also

$$n \cdot p \cdot \cos\theta = m, \tag{9}$$

wobei n die azimutale Quantenzahl jedes einzelnen Elektrons für sich auf seiner Bahn und m die gesamte Drehimpulsquantenzahl des Atoms um die Polachse ist.

Als Beispiel führen wir die räumlich gegeneinander geneigten Kreisbahnen von drei Elektronen an mit (Dynamik IV)

$$\left.\begin{array}{c} \theta = 48^0\,12{,}5', \quad \cos\theta = {}^2/_3, \quad \varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3, \\ \alpha_1 - \alpha_2 = \alpha_2 - \alpha_3 = \alpha_3 - \alpha_1 = 120^0 \end{array}\right\} \tag{10}$$

welche die Abschirmungszahl $s_3 = 0{,}700$, also die Energie W_3 und die gesamte Impulsquantenzahl m des Atoms

$$W_3 = -3\frac{Nh}{n^2}(Z - 0{,}700)^2, \quad m = n \cdot 3 \cdot {}^2/_3 = 2n \tag{10'}$$

ergeben. Das Modell ist natürlich unstabiler als der ebene Dreiring, welcher ja das absolute Minimum der Energie von drei Elektronen mit $s_3 = 0{,}577$ ergibt.

b) Bei geradzahligem p kann man unter Umständen, nämlich wenn dadurch keine Zusammenstöße von Elektronen bedingt sind, jedes zweite Elektron in die diametrale Lage zu der in (a) beschriebenen Lage setzen, also $+180^0$ Phasendifferenz zwischen je zwei sukzessiven Elektronen fordern. Wir führen das Beispiel von vier Elektronen an, welche auf den Kreisbahnen $K_1 K_2 K_3 K_4$ mit

$$\left.\begin{array}{c}\theta = 60^0, \quad \cos\theta = 1/2, \quad \varphi_1 - \varphi_2 = \varphi_2 - \varphi_3 = \cdots = 180^0 \\ \alpha_1 - \alpha_2 = \alpha_2 - \alpha_3 = \cdots = 180^0\end{array}\right\} \quad (11)$$

laufen und dabei die (mittlere) Abschirmungszahl $s_4 = 0{,}967$, also die Energie W_4 und die Impulsquantenzahl m

$$W_4 = -4\frac{Nh}{n^2}(Z - 0{,}967)^2, \quad m = n.4.\tfrac{1}{2} = 2n \quad (11')$$

ergeben. Bei einer durch drei teilbaren Zahl p kann man auch je $+120^0$ Phasenunterschiede einführen, falls dadurch keine Zusammenstöße bedingt sind.

Bei geradzahligem p kann man ferner mit der halben Zahl von Kreisbahnen auskommen, indem man immer zwei Elektronen paarweise diametral gegenüber auf ein und demselben Kreis anbringt. Als Beispiel führen wir an: Sechs Elektronen auf den drei in (10) beschriebenen Kreisbahnen,

$$\left.\begin{array}{c}\theta = 48^0\,12{,}5', \quad \cos\theta = 2/3, \quad \varphi_1 = \varphi_3 = \varphi_5, \\ \varphi_2 = \varphi_4 = \varphi_6 = 180^0 + \varphi_1, \\ \alpha_1 - \alpha_3 = \alpha_3 - \alpha_5 = \alpha_5 - \alpha_1 = 120^0, \\ \alpha_1 = \alpha_2, \quad \alpha_3 = \alpha_4, \quad \alpha_5 = \alpha_6\end{array}\right\} \quad (12)$$

Man erhält so ein dem ebenen Sechsring mit $s_6 = 1{,}828$ an Stabilität überlegenes Modell mit $s_6 = 1{,}813$, also

$$W_6 = -6\frac{Nh}{n^2}(Z - 1{,}813)^2, \quad m = n.6.{}^2/_3 = 4n, \quad (12')$$

dessen Bahnengesamtheit fast Würfelsymmetrie besitzt. [Genau senkrecht aufeinander stehende Bahnen müßten $\cos\theta = 1:\sqrt{3}$ haben, was wegen (9) quantentheoretisch ausgeschlossen ist.] Bei einer durch drei teilbaren Zahl p genügen $p/3$ Kreisbahnen, indem je drei Elektronen auf einem Kreis mit 120^0 Phasendifferenz laufen können, falls dadurch keine Zusammenstöße bedingt sind.

§ 3. **a)** Alle bisher beschriebenen Bahnen für große Z, welche bis auf kleine Störungen Kreisform haben, können sich aber auch als Ellipsen-



bahnen ausbilden (Dynamik IV). Da nämlich die Abschirmungszahl s_p und daher die wirksame Kernladungszahl $Z' = Z - s_p$ von der radialen Zentralentfernung unabhängig ist und, bis auf kleine Störungen, bei Durchlaufung der Phasen φ konstant ist, bleibt Z' eine Konstante auch für Bahnen, welche aus obigen Kreisbahnen durch Veränderung des Radius hervorgehen, also für Ellipsenbahnen, deren Ebenen θ, α mit den Ebenen jener Kreise übereinstimmen. Es ist also für jedes Elektron eine Keplersche Ellipsenbahn unter dem Einfluß der wirksamen Kernladungszahl $Z' = Z - s_p$ möglich, deren Ebene mit der entsprechenden Kreisbahnebene übereinstimmt, deren große Achse aber in dieser Ebene beliebig orientiert sein kann. Die gleichzeitigen Ellipsenbahnen der anderen Elektronen sind dann durch die Koordinatenverknüpfungen in jedem Augenblick mitbestimmt. Da die große Ellipsenachse in jener Ebene beliebig liegen kann, wird bei Berücksichtigung der relativistischen Massenveränderlichkeit eine Ellipsenbahn mit Perihelbewegung entstehen, bei der die große Ellipsenachse nacheinander alle Orientierungen in der Bahnebene durchläuft. Durch die Koordinatenverknüpfungen tritt dann bei den anderen Elektronen eine entsprechende Perihelbewegung ein, in vollständiger Analogie zu Sommerfelds relativistischem Keplerellipsenverein.

b) Die nächstliegende Frage ist die, welche von den verschiedenen denkbaren ebenen und räumlichen Elektronenbahnen nun in Wirklichkeit auftreten. Von vornherein wird man diejenige Konfiguration als bevorzugt annehmen, welche die geringste potentielle Energie besitzt. Daß aber diese Auswahl für den Atomaufbau nicht allein maßgebend ist, geht schon daraus hervor, daß ja dann alle Elektronen auf einquantigen Bahnen um den Kern laufen müßten, und ferner daraus, daß man z. B. für das neutrale Helium ein Modell angeben kann (das Bohrsche Modell zweier auf demselben Kreis in diametraler Stellung umlaufender Elektronen), welches geringeren Energiegehalt hat als das wirkliche Helium nach Horton und Davies, Franck und Knipping. Es spielen also sicher noch andere vorläufig gänzlich unbekannte Gesetze bei der Auswahl der wirklichen Konfigurationen mit, und zwar unter teilweiser Durchbrechung der Energieminimumforderung. Eine besondere Rolle spielen dabei vermutlich die gegenseitigen Störungen verschiedener Schalen, welche bewirken, daß sonst einfache harmonische Bahnen quasiperiodisch oder gar aperiodisch werden und dadurch quantentheoretisch benachteiligt sind. In dieser Hinsicht haben unsere räumlichen Bahnen, besonders die würfelsymmetrischen, einen Vorzug vor ebenen Ringanordnungen, weil das Störungspotential bei ersteren mit

einer höheren Potenz des Schalenradienverhältnisses beginnt als bei letzteren; räumliche und besonders Würfelschalen können also dicht aufeinander sitzen, ohne sich erheblich zu stören. Ferner halten wir es nicht für ausgeschlossen, daß einfach die Eigenschaft geringen Gesamtdrehimpulses eine Konfiguration bevorzugt auftreten läßt. Dadurch wären wieder räumliche Anordnungen vor ebenen im Vorteil, besonders die Würfelschalen, deren Gesamtdrehimpuls gleich Null ist. Jedenfalls halten wir es nicht für richtig, eine Elektronenanordnung, obwohl sie geringe Störungen und geringen Drehimpuls besitzt, nur deshalb abzuweisen, weil sie wenig mehr Energie als eine andere Anordnung enthält. Bei der Auswahl zwischen stark verschiedenen Energiezuständen wird man freilich im allgemeinen der Konfiguration mit der kleineren Energie den Vorzug geben, obwohl gerade die soeben angeführten Beispiele sogar eine starke Durchbrechung der Energieminimumforderung zeigen.

II. Teil.

§ 4. a) Wir stellen nun die Energien W verschiedener Elektronenanordnungen bei verschiedenen Zentralladungen Z zusammen, welche sich, falls p_i Elektronen auf einer n_i-quantigen Schale laufen, berechnen nach der Formel[1])

$$-W = Nh\left[\frac{p_1}{n_1^2}(Z-s_{p_1})^2+\frac{p_2}{n_2^2}(Z-p_1-s_{p_2})_2 + \frac{p_3}{n_3^2}(Z-p_1-p_2-s_{p_3})^2+\cdots\right] \tag{13}$$

wobei s_p die Abschirmungskonstante für p Elektronen bedeutet, nämlich beim ebenen Ring bzw. beim Polyeder (6), (8), (10′), (12′) die in Tabelle 1 angegebenen Zahlen.

Tabelle 1.

	s_1	s_2	s_3	s_4	s_5	s_6	s_7	s_8	s_9	s_{10}
Ring. . . .	0	0,25	0,577	0,957	1,377	1,828	2,305	2,805	3,328	3,863
Polyeder . .	0	—	0,700	0,968	—	1,813	—	2,486	—	—

Gegenseitige Störungen der verschiedenen Schalen sind dabei vernachlässigt, und die s_p-Werte für Polyeder gelten nur für nicht zu kleine Zentralladung Z.

---

[1]) Vgl. z. B. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien. Braunschweig 1919, S. 263.

Wir beginnen damit, den Aufbau des Atominnern für Atome mit großer Kernladung zu untersuchen. Wir denken uns also p Elektronen, wobei p klein gegen die Zentralladungszahl Z sein soll, und suchen sie so anzuordnen, daß die Energie des Systems ein Minimum wird. Ist das Atom im ganzen neutral, so müssen also außerdem noch $Z-p$ äußere Elektronen vorhanden sein, die wir aber außer Betracht lassen. Haben alle p Elektronen die gleiche Quantenzahl n, so wird die Energie W nach (13) gegeben durch

$$\left.\begin{aligned} \frac{Wn^2}{Nh} = -Z^2\sum_i p_i + 2Z\Big(\sum_i p_i s_{p_i} + \sum_{i<k}\sum p_i p_k\Big) \\ -[p_1 s_{p_1}^2 + p_2(p_1+s_2)^2 + p_3(p_1+p_2+s_{p_3})^2+\cdots] \end{aligned}\right\} \quad (14)$$

Das erste Glied $-Z^2.\sum p_i = -Z^2 p$ ist unabhängig von der Aufteilung $p_1, p_2, \ldots$ der p Elektronen auf die einzelnen Schalen. Das dritte Glied ist dagegen nicht nur von den einzelnen Zahlen $p_1 p_2 \ldots$ abhängig, sondern auch noch von der Reihenfolge dieser Zahlen von innen nach außen im Atom, und zwar hat dieses Glied bei gegebenen Zahlen $p_1 p_2 \ldots$ dann seinen stärksten negativen Wert, wenn diese Zahlen der Größe nach geordnet sind, also die dichtest besetzte Schale zugleich die innerste ist usf. Das zweite mit $2Z$ multiplizierte Glied in (14) ist dagegen von dieser Reihenfolge unabhängig, weil es symmetrisch in $p_1, p_2, \ldots$ und in $p_1 s_1$, $p_2 s_2, \ldots$ ist. Bei großem Z ist der Wert dieses Gliedes allein für die Auswahl der Besetzungszahlen $p_1, p_2, \ldots$ maßgebend, weil das mit Z^2 multiplizierte Glied nur die Summe p enthält und das letzte Glied ohne Z gegen das zweite verschwindend klein ausfällt. Diejenige Verteilung $p_1, p_2, \ldots$ wird also im Falle $Z \gg p$ die stabilste sein, bei der der Faktor F von $2Z$ in (14)

$$\left.\begin{aligned} F = p_1 s_{p_1} + p_2 s_{p_2} + p_3 s_{p_3} + \cdots + p_2 p_1 + p_3(p_1+p_2) \\ + p_4(p_1+p_2+p_3)+\cdots \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

ein Minimum ist. Wir wollen beweisen, daß dies eintritt, wenn die p Elektronen sich in konzentrischen Würfelschalen von je acht Elektronen anordnen. Zu diesem Zweck stellen wir die Werte dieses Faktors zunächst für den Spezialfall von nur zwei Schalen zusammen

$$F(p_1 p_2) = p_1 s_{p_1} + p_2 s_{p_2} + p_1 p_2 = F(p_2 p_1) \quad (15')$$

in folgender Tabelle 2, welche nicht nach p_1 und p_2, sondern nach p_1 und $p = p_1 + p_2$ geordnet ist, damit die verschiedenen zu einer Gesamtzahl p gehörenden Konfigurationen untereinander in einer Kolonne stehen. Zu p und p_1 gehören daher dieselben F-Werte wie zu p und $p - p_1 = p_2$. Für s_{p_i} sind dabei die Werte für ebene

Ringanordnung aus Tabelle 1 benutzt. Warum rechts oben in der Tabelle eine Reihe von Stellen nicht ausgefüllt sind, wird unter (b) erklärt.

Tabelle 2 für $F(p_1 p_2)$ [1]).

p_1 \ p	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
0	10,968	16,137	**22,440**	29,952	38,630	48,576	59,808	72,345	86,226	101,460	118,064
1	11,885	16,968	23,135	**30,440**	—	—	—	—	—	—	—
2	12,328	17,385	23,467	30,635	**38,940**	—	—	—	—	—	—
3	12,462	17,559	23,616	30,699	38,866	**48,171**	—	—	—	—	—
4	12,328	17,559	23,656	30,713	38,796	47,963	**58,268**	—	—	—	—
5	11,885	17,385	23,616	30,713	38,770	47,853	58,020	**69,325**	—	—	—
6	10,968	16,968	23,467	30,699	38,796	47,853	57,936	69,103	**81,408**	—	—
7	—	16,137	23,135	30,635	38,866	47,963	58,020	69,103	81,265	**94,575**	—

Für $p \leqq 7$ ist stets, auch wo die Tabelle aufhört,

$$F(0,p) < F(p_1,p_2) \text{ für } 0 < p_1 < p, \quad p \leqq 7. \tag{16}$$

Andererseits ist für $p \geqq 11$ stets und in steigendem Maße mit wachsendem p

$$F(8,p-8) < F(0,p) \text{ für } p \geqq 11. \tag{16'}$$

Bei gegebener Gesamtzahl p der Elektronen wird dann (bei $Z \gg p$) diejenige Doppelringanordnung $p_1 p_2$ die stabilste, welcher die kleinste Zahl $F(p_1 p_2)$ in der Kolonne p entspricht. Fettgedruckt sind in Tabelle 2 diejenigen F-Werte, bei welchen ein Achtring beteiligt ist. Nimmt man nun statt des ebenen Achtrings mit $s_8 = 2{,}805$ einen Achtwürfel (8) mit $s_8^* = 2{,}486$, so ändern sich die fettgedruckten F-Werte nur insofern, als nach (15′) an Stelle des Summanden $8 \cdot s_8 = 22{,}440$ der Summand $8 \cdot s_8^* = 19{,}888$ tritt. Die fettgedruckten F-Werte der Tabelle 2 sind dann also um $22{,}440 - 19{,}888 = 2{,}552$ vermindert zu denken (Zeichen *). Dadurch wird aber bei der Verteilung von p Elektronen auf zwei Schalen

$$F(8^*, p-8^*) < F(p_1, p-p_1) \text{ für } 0 < p_1 < 8^*, \; 0 < p-p_1 < 8^*, \tag{17}$$

also die den Würfel enthaltende Konfiguration von p Elektronen stets stabiler als alle übrigen der in Tabelle 2 hingeschriebenen Anordnungen von p Elektronen auf **zwei** Schalen.

[1]) Jede Einheit von F in der Tabelle entspricht nach (14) einem Energiebetrag $W_1 = \frac{Nh}{n^2} \cdot 2Z = \frac{2Z}{n^2} \cdot 312$ kcal pro Mol $= \frac{2Z}{n^2} \cdot 13{,}6$ Volt.

b) Kommt nun eine dritte Schale mit p_3 Elektronen hinzu, so treten zu dem Ausdruck (15') nach (15) einfach die Glieder

$$p_3 s_{p_3} + p_3 (p_1 + p_2)$$

hinzu, und diese sind von p_1 und p_2 einzeln unabhängig, hängen vielmehr nur von ihrer Summe $p_1 + p_2$ ab. Das bedeutet aber, daß der Wert $F(p_1 p_2 p_3)$ vermindert bzw. vermehrt wird, wenn man $F(p_1 p_2)$ bei konstantem $p_1 + p_2$ vermindert bzw. vermehrt. D. h. man kann ungehindert durch die Besetzungszahlen der anderen Schalen schrittweise die Stabilität von je zwei Schalen erhöhen, bis schließlich das ganze System die stabilste Verteilung aufweist. Die Reihenfolge $p_1 p_2 p_3$ oder $p_1 p_3 p_2$ usw. der Schalen spielt dabei wegen der Symmetrie von F in dem p_i und den $p_i s_{p_i}$ (15) keine Rolle.

1. Beispiel: Der an der unausgefüllten Stelle $p = 14$, $p_1 = 2$ der Tabelle 2 zu ergänzende Wert $F(2, 12)$ ist

$$F(2, 12) = F(0, 12, 2) > F(4, 8^*, 2) \text{ wegen } F(0, 12) > F(4, 8^*).$$

Die Stelle ist also nicht ausgefüllt, weil sie durch eine Anordnung auf drei Schalen an Stabilität übertroffen wird.

2. Beispiel: Die Verteilung von 26 Elektronen durch $p_1 = 19$, $p_2 = 3$, $p_3 = 4$ wird übertroffen durch $p_1 = 8^*$, $p_2 = 8^*$, $p_3 = 8^*$, $p_4 = 2$, denn

$$\begin{aligned} F(19, 3, 4) &= F(0, 19, 3, 4) > F(8^*, 11, 3, 4) \text{ wegen (16')} \\ &> F(8^*, 8^*, 6, 4), \text{ da nach (17) } F(11, 3) > F(8^*, 6) \\ &> F(8^*, 8^*, 8^*, 2), \text{ da nach (17) } F(6, 4) > F(8^*, 2). \end{aligned}$$

3. Beispiel:

$$\begin{aligned} F(3, 2, 4, 6, 20) &> F(0, 5, 4, 6, 8^*, 12) \text{ nach (16) (17)} \\ &> F(8^*, 1, 6, 8^*, 8^*, 4) = F(8^*, 8^*, 8^*, 6, 4, 1) \\ &> F(8^*, 8^*, 8^*, 8^*, 2, 1) > F(8^*, 8^*, 8^*, 8^*, 3, 0) \\ &= F(8^*, 8^*, 8^*, 8^*, 3). \end{aligned}$$

Auf diese Weise kann man schrittweise stets zeigen, daß p Elektronen sich in Würfelschalen von je acht Elektronen anordnen (bei $Z \gg p$). Die als Rest der Division mit acht verbleibenden Elektronen nehmen dann den Platz außerhalb der Würfel an, um dem dritten von Z freien Glied in (14) zu einem Minimum zu verhelfen. Damit ist bewiesen, daß das Atominnere, wenn das Prinzip der minimalen Energie ausschlaggebend wäre, aus ineinandergestellten Würfelschalen von je acht Elektronen bestehen müßte, falls gegenseitige Störungen vernachlässigt werden. Die Tatsache, daß sich dicht um den Kern eine innerste einquantige Schale von nur zwei Elektronen bildet, bleibt um so rätselhafter und zeigt wieder, daß die Energieminimumforderung als alleiniges Auswahlprinzip nicht ausreicht.

c) Daß in Wirklichkeit die höheren Perioden des Systems der Elemente nicht stets acht Glieder haben, ist u. a. auf gegenseitige Störungen der Schalen zurückzuführen. Da nämlich das gegenseitige Abstoßungspotential zweier ineinandergestellter räumlich symmetrischer Schalen mit einer hohen Potenz des Radienverhältnisses zunimmt, werden nur dicht aufeinanderliegende Schalen sich wesentlich beeinflussen, während andererseits größere Schalenabstände ohne merkliche Vergrößerung des Abstoßungspotentials verkleinert werden können. Die gegenseitige Schalenabstoßung bewirkt daher die Tendenz zur Vergrößerung der kleinen Schalenabstände (innen) auf Kosten der großen (außen). Ein solcher Ausgleich der Schalenabstände kann nun erreicht werden durch Mehrbesetzung einer inneren Schale, wie das folgende Beispiel zeigt. Es seien um $Z = 40$ fünf Schalen aus je acht Elektronen angebracht. Ihre ungestörten Radien verhalten sich dann ($s_8 = 2{,}5$) wie

$$\frac{1}{40 - 2{,}5} : \frac{1}{32 - 2{,}5} : \frac{1}{24 - 2{,}5} : \frac{1}{16 - 2{,}5} : \frac{1}{8 - 2{,}5}$$
$$= 71 : 115 : 216 : 550 : 3310.$$

Besetzt man dagegen die zweitinnerste Schale mit zwölf Elektronen ($s_{12} \sim 5$), die dritte dafür nur mit vier Elektronen ($s_4 \sim 1$), so erhält man die Verhältnisse

$$71 : 137 : 277 : 550 : 3310,$$

bei denen also die engen Abstände der innersten Schalen auf Kosten der weiten Abstände äußerer Schalen ausgeglichen sind mit Hilfe einer stärkeren Besetzung innerer Schalen.

§ 5. a) Wir schreiten nun fort zur Betrachtung kleinerer Zentralladung Z, bei der auch das letzte Glied ohne Z in (14) wesentlich für Energie der Konfiguration beiträgt. Bei den Elementen der ersten Periode ist dann wegen des mit zwei Elektronen besetzten K-Ringes die Zahl Z gleich der um zwei verminderten Atomnummer. Neun Elektronen um die Zentralladung $Z = 9$ repräsentieren also das neutrale Natriumatom Na. Die nach (14) mit Hilfe von Tabelle 1

Tabelle 3 (Na) für $Z = 9$.

p_i	p_a	Ring	Polyeder
9	0	289	—
8	1	307	340,5
7	2	320	—
6	3	326	326
5	4	329	—

berechneten Werte — $Wn^2:Nh$ bei verschiedener Anordnung p_i und p_a auf einer inneren und einer äußeren Schale um $Z = 9$ sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Bahn mit minimaler potentieller Energie wird hier durch ein Maximum des Tabellenwertes erkannt. Die neun Elektronen müssen sich also anordnen als eine innere Würfelschale von acht Elektronen, umgeben von einem einzelnen äußeren Elektron, weil diese Konfiguration $p_i = 8^*$, $p_a = 1$ eine um 340,5 — 329 = 11,5 Einheiten von

$$\frac{Nh}{n^2} = \frac{Nh}{4} = 78 \text{ kcal pro Mol} \tag{18}$$

geringere Energie besitzt als die nächst stabilere Anordnung $p_i = 5$, $p_a = 4$. Hier wie in den folgenden Tabellen sind nur die Fälle $p_i \geqq p_a$ zusammengestellt, weil $p_a \geqq p_i$ stets durch Vertauschung des inneren mit dem äußeren Ring an Stabilität gewinnt.

Als Radius des Na^+-Ions, Würfelschale im Ellipsenverband $n = 1$, $n' = 1$, ergibt sich [1])

$$\left.\begin{aligned} r_{Na} = a_0 \cdot \frac{(n+n')^2}{Z - s_8}\left(1 + \frac{1}{2}\sqrt{3}\right) &= 0{,}528 \cdot \frac{4}{6{,}514} \cdot 1{,}866 \cdot 10^{-8}\,\text{cm} \\ r_{Na} &= 0{,}605 \,.\, 10^{-8}\,\text{cm}. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Dieser Wert steht im Einklang mit der aus Kristallgitterdaten zu erwartenden Ionengröße. Fajans und Herzfeld [2]) finden nämlich unter der Annahme von 8 ruhenden Elektronen in den 8 Würfelecken für das Na-Ion $r = 0{,}517 \,.\, 10^{-8}$ cm. Bei den dynamischen Würfelbahnen würde man aber aus den Kristalldimensionen einen nicht unerheblich größeren Wert erwarten, weil 1. unser Modell (Fig. 3) der homogenen Ladungsverteilung auf der Kugel näher kommt als

Tabelle 4 für $Z = 8$ (Ne).

p_i	p_a	Ring	Polyeder	p_i	p_a	Ring	Polyeder	p_i	p_a	Ring	Polyeder
7	0	227	—	8	0	216	243	9	0	196	—
6	1	232,5	—	7	1	228	—	7	2	228	—
5	2	235	—	6	2	235	236	6	3	235	235,6
4	3	233	230	5	3	237	—	5	4	236	—
				4	4	235	235				

[1]) Die Apheldistanz $r = a + e$ der Ellipse mit den Achsen a und $b = a/2$ ($n = 1$, $n' = 1$) ist um den Faktor $1 + \frac{1}{2}\sqrt{3}$ vergrößert gegenüber dem Kreisradius a bei $n = 2$, $n' = 0$. Die Begründung des Ellipsenzustandes im Ion siehe A. Landé, ZS. f. Phys. **2**, 87, 1920.

[2]) K. Fajans und K. F. Herzfeld, ZS. f. Phys. **2**, 309—331, 1920.

8 Elektronen in den Würfelecken, und 2. bei unsern Ellipsenbahnen die Entfernung r nur im Aphel erreicht wird.

b) Als nächsten Fall betrachten wir $Z = 8$ Ne, und zwar negativ ionisiertes, neutrales und positiv ionisiertes Neon $p_i + p_a = 7, 8, 9$.

Es zeigt sich auch hier wieder die Würfelkonfiguration des neutralen Edelgases ($p_i = 8^*$, $p_a = 0$) selbst der stabilsten anderen Konfiguration ($p_i = 5$, $p_a = 4$) noch um sieben Einheiten, d. h. $7 \times 78 = 546$ kcal pro Mol überlegen, woraus sich die chemische Trägheit des Ne erklärt. Dieselben 7 Einheiten bedeuten eine Ionisierungsspannung von

$$J_{Ne} = \frac{7}{4} \cdot 13{,}6 = 23{,}8 \text{ Volt}, \tag{19'}$$

während Messungen von Holst und Hoopmanns[1]) und von Horton und Davies[2]) für Argon die Werte $J_{Ar} = 15{,}1$ bzw. 17 Volt ergeben, die natürlich kleiner als der zu erwartende Neonwert sind. Der Radius des Ne-Atoms, Würfelschale im Ellipsenverband, berechnet sich zu

$$r = a_0 \cdot \frac{4}{5{,}514} \cdot 1{,}866 = 0{,}714 \cdot 10^{-8} \text{ cm}. \tag{20}$$

Der Tabellenwert der Konfiguration $p_i = 8$, $p_a = 1$ ist fortgelassen, weil bei ihr das eine äußere Elektron unter der Zentralladung $Z - 8 = 0$ steht, also keinen Halt am Atom hat.

c) Den Fall $Z = 7$ (Fluor F) betrachten wir im neutralen und im negativ ionisierten Zustand $p_i + p_a = 7$ bzw. 8.

Tabelle 5 für $Z = 7$ (F).

p_i	p_a	Ring	Polyeder	p_i	p_a	Ring	Polyeder
7	0	154	—	8	0	141	163,1
6	1	162	162,2	6	2	162,3	162,5
5	2	164	—	5	3	164	—
4	3	164	161,4	4	4	163	162

Hier treten mehrere Energiebeträge mit einem Minimum von etwa — 163 Einheiten (18) auf, und der Übergang von einer zur anderen Konfiguration wird mit einer Energieabgabe bzw. -aufnahme verbunden sein, welche der Differenz der einzelnen Energiebeträge entspricht. Nun können aber die Näherungswerte der Tabelle, solange die Dynamik der räumlichen Bahnen nicht exakter durchgebildet und die Störungen verschiedener Schalen nicht berücksichtigt sind, nur auf höchstens 1 Proz. Genauigkeit Anspruch machen. Obwohl nun bei der Diffe-

[1]) Holst und Hoopmanns, Proc. Amst. **21**, 1094, 1919.

[2]) Horton und Davies, Nature **104**, 406, 1919.

renzenbildung die Fehler der Einzelenergien sich teilweise fortheben werden, sind doch diese kleinen Differenzen großer Energiebeträge zu genauen quantitativen Schlüssen nicht geeignet, ganz abgesehen davon, daß bei den nahezu gleich großen Atomenergien hier besonders leicht die Forderung minimaler Energie durch ein anderes der unbekannten, aber sicher mitwirkenden Auswahlprinzipien durchbrochen werden dürfte. Rein qualitativ zeigen beide räumlichen Konfigurationen des neutralen Atoms die Tendenz zur Umwandlung in den geladenen Ionenwürfel, d. h. sie besitzen eine Elektronenaffinität. Nimmt man an, daß das neutrale F die räumlich symmetrische und [bei entgegengesetztem Drehsinn der beiden ineinandergestellten Modelle (10′) und (11′)] impulslose Konfiguration $p_i = 4$, $p_a = 3$ mit 161,4 und das Ion die impulslose Würfelform $p_i = 8$, $p_a = 0$ mit 163,1 Einheiten besitzt, so erhält man für das F-Atom eine Elektronenaffinität

$$E_F = \frac{Nh}{4}(163{,}1 - 161{,}4) = \frac{312}{4} \cdot 1{,}7 = 132 \text{ kcal pro Mol}, \quad (21)$$

eine Zahl, die in die Reihe

$$E_{Cl} = 119, \quad E_{Br} = 84, \quad E_J = 77 \text{ kcal pro Mol}$$

paßt, welche Herr Born[1]) durch eine Kombination empirischer und sicher begründeter theoretischer Daten berechnet hat und die kurz darauf durch Herrn Fajans[2]) bestätigt wurde. Jedoch glauben wir diese Übereinstimmung wegen der angeführten Unsicherheiten der Theorie nur qualitativ bewerten zu dürfen.

Als Radius des Würfelions im Ellipsenzustand ergibt sich entsprechend (19)

$$r_{F'} = a_0 \cdot \frac{4}{4{,}514} \cdot 1{,}866 = 0{,}875 \,.\, 10^{-8} \text{ cm}, \quad (21')$$

im Einklang mit der Angabe $r_{F'} = 0{,}75$ von Fajans und Herzfeld l. c., welche bei unsern Würfelbahnen aus den oben angeführten Gründen vergrößert zu denken ist. Eine weitere Bestätigung der Größe (21′) werden wir in § 5a finden.

d) Für $Z = 6$ (Sauerstoff O) hat man folgende Möglichkeiten im neutralen und zweifach geladenen Zustande $p_i + p_a = 6$ bzw. $= 8$:

Tabelle 6 für $Z = 6$ (O).

p_i	p_a	Ring	Polyeder	p_i	p_a	Ring	Polyeder
6	0	104	105	8	0	82	99
5	1	108	—	5	3	107,5	—
4	2	108	—	4	4	106	105,5
3	3	106	100				

1) M. Born, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 679, 1919.
2) K. Fajans, ebenda, S. 714.



Man sieht hier zunächst, daß mehrere der ebenen Ringanordnungen deutlich geringeren Energieinhalt als die räumlichen haben; jedoch darf man wegen der anderwärts bekannten Durchbrechungen der Energieminimumforderung auch hier nicht einfach die räumlich symmetrischen und impulsarmen Zustände ausschließen.

Beim Ion fällt besonders auf, daß die Stabilität des aus acht Elektronen gebildeten Würfels zwar erheblich größer ist als die des Achtringes, aber erheblich geringer, als die von zwei ineinandergestellten Viererschalen ist. Die Vorstellung, daß sich stets die Edelgaskonfiguration (Achtwürfel) herzustellen sucht, besteht also für $Z = 6$ (und besonders für $Z < 6$) nicht zu Recht, vielmehr scheint hier eine Art „Kohlenstoffkonfiguration" mit vier äußeren Elektronen energetisch erheblich bevorzugt.

Dieses Resultat ist besonders im Hinblick auf manche Kristalleigenschaften von Bedeutung. Man kann nämlich fragen, ob ein heteropolarer Kristall aus Würfelionen das Abstoßungspotential[1]) δ^{-9} auch dann noch besitzt, wenn die Würfel einesteils aus acht Elektronen, anderenteils aus vier Elektronen gebildet werden. Born zerlegt das Potential eines positiven Würfelions mit der Ladung K auf ein negatives Ion mit der Ladung $K' = -K$ in die Summanden

$$\varphi_{8,8} = \Phi_{W_8 W_8'} + \Phi_{KK'} + \Phi_{W_8 K'} + \Phi_{W_8' K} \tag{22}$$

worin sich die beiden letzten Summanden wegen $K' = -K$ gegenseitig wegheben, wenigstens in dem Falle $W_8 = W_8'$, d. h. wenn die beiden Würfel gleich groß sind. Es bleibt also übrig

$$\varphi_{88} = \Phi_{W_8 W_8'} + \Phi_{KK'} = \frac{A}{\delta} + \frac{B}{\delta^9} + \cdots \tag{22'}$$

mit der mit δ^{-9} beginnenden Entwickelung von $\Phi_{W_8 W_8'}$. Dagegen ist das Potential eines aus nur vier Elektronenbahnen aufgebauten Würfelions auf einen Achterwürfel

$$\varphi_{8,4} = \Phi_{W_8 W_4'} + \Phi_{KK'} + \Phi_{W_8 K'} + \Phi_{W_4' K}. \tag{23}$$

Hierin ist, wie leicht zu sehen,

$$\Phi_{W_8 W_4'} = \frac{1}{2} \cdot \Phi_{W_8 W_8'}, \qquad \Phi_{W_4' K} = \frac{1}{2} \Phi_{W_8' K}, \tag{23'}$$

also

$$\varphi_{8,4} = \frac{1}{2} \Phi_{W_8 W_8'} + \Phi_{KK'} + \Phi_{W_8 K'} + \frac{1}{2} \Phi_{W_8' K} = \frac{A}{\delta} + \frac{B}{\delta^5} + \cdots, \tag{23''}$$

worin sich die beiden letzten Glieder auch bei gleicher Würfelgröße nicht mehr fortheben. Die Entwickelung beginnt also mit der niedrigeren

[1]) M. Born und A. Landé, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 210, 1918; M. Born, ebenda **20**, 230, 1918.

Potenz $n = -5$, welche in den beiden letzten Gliedern auftritt, trotz der Würfelsymmetrie der beiden gleichgroßen Ionenschalen. Daraus folgt: Der Exponent $n = -9$ des Potentials läßt nicht nur auf Würfelionen schließen, sondern besonders darauf, daß die beiden Ionenarten aus Würfeln von gleich vielen Elektronen gebildet werden (beide Achterwürfel oder beide Viererwürfel), während umgekehrt der Exponent -5 nicht als Gegenargument gegen räumliche Symmetrie der Ionen verwendet werden kann. Den Exponenten $n = 5$ finden Herr Born und Frl. Bormann[1]) beim ZnS-Gitter und knüpfen daran den Schluß (l. c., S. 737): „Dieser deutet darauf hin, daß den Atomen Achsensymmetrie zukommt, wie den Bohrschen Modellen. Nach der Struktur des Gitters hätte man eigentlich tetraedrische Symmetrie erwarten müssen; aber in diesem Falle wäre, wie leicht zu sehen, $n = 7$. Dieses Ergebnis ist sehr bemerkenswert." Nach unserer eben angestellten Betrachtung müßte aber $n = 5$ selbst dann noch resultieren, wenn das $Zn^{\cdot\cdot}$-Ion ein Achtwürfel und das S''-Ion ein Vierwürfel ist, dagegen nicht, wenn auch das S-Ion ein Achtwürfel wäre. Man kann darin einen Hinweis sehen, daß das analoge Sauerstoffion ebenfalls außen einen Vierwürfel besitzt.

Als Radius des Sauerstoffions, bei dem die vier äußeren Elektronen auf Kreisbahnen anzunehmen sind, weil sie auf Ellipsenbahnen mit den vier inneren zusammenstoßen würden[2]), ergibt sich

$$r_{O''} = a_0 \frac{4}{6 - 4 - s_4} = 0{,}528 \cdot \frac{4}{1{,}04} \cdot 10^{-8} = 2{,}2 \,.\, 10^{-8}\,\text{cm}. \qquad (24)$$

Eine Bestätigung dieser dem Fluor-Ion (21′) um mehr als das Doppelte überlegenen Größe werden wir in § 7b finden. Eine demnächst erscheinende Untersuchung wird entsprechend für den Radius des neutralen C-Atoms die Größe

$$r_C = a_0 \cdot \frac{4}{4 - s_4} \cdot 1{,}866 = 1{,}30 \,.\, 10^{-8}\,\text{cm} \qquad (24')$$

an den Eigenschaften des Diamants bestätigen.

III. Teil.

§ 6. a) Die Unsicherheit der Aussagen über die Energieunterschiede zwischen den verschiedenen Atomzuständen, welche aus ihrer Eigenschaft als kleine Differenzen großer Zahlen entspringt, fällt fort

1) M. Born und E. Bormann, Verh. d. D. Phys. Ges. 21, 733, 1919.
2) A. Landé, ZS. f. Phys. 2, 87, 1920.

bei der Anlagerung eines oder mehrerer H^+-Kerne an ein negatives Würfelion, z. B. bei der Berechnung der Ionisierungsenergie J, welche man aufwenden muß für die Reaktionen

$$\{H_2O\} = O'' + H^+ + H^+ + J_{H_2O}$$
$$\{HCl\} = Cl' + H^+ + J_{HCl}$$

Herr Born[1]) und kurz darauf Herr Fajans haben die Ionisierungsenergie J der Halogenwasserstoffe

$$J_{HCl} = 320, \quad J_{HBr} = 311, \quad J_{HJ} = 302 \text{ kcal pro Mol}$$

durch Kombination von experimentellen und gut begründeten theoretischen Daten berechnet, und Herr Born bemerkt dazu (l. c., S. 685): „Daß diese Werte J nahezu gleich herauskommen, ist höchst bemerkenswert; auch fallen sie dicht an die Ionisierungswärme $J_H = 310$ kcal des H-Atoms, die einer Spannung von 13,6 Volt entspricht. Das bedeutet aber, daß die Bindung zwischen einem H^+-Kern und einem Halogenion gerade so fest ist, wie die zwischen einem H^+-Kern und dem Elektron im neutralen H-Atom (Haber). Es ist zu hoffen, daß dieses Ergebnis, das ganz neues Licht auf die Atom- und Molekelstrukturen wirft, durch direkte Messungen der Ionisierungsspannungen der Halogenwasserstoffe geprüft werden kann." Wir wollen hier zeigen, daß diese Beziehung zu der Ionisierungswärme des Wasserstoffs eine mehr zufällige Bedeutung hat und sich durch die Größe und Würfelstruktur der Halogenionen erklärt.

Herr Haber[2]) hat im Anschluß an die Würfelhypothese vorgeschlagen, die Bohrschen Molekülmodelle mit ihren rotierenden Verbindungsringen zu verlassen und sich vorzustellen, daß das H^+-Ion sich an den im wesentlichen unveränderten Cl'-Würfel anlagere und nur dessen Kern exzentrisch verschiebe. Freilich tritt, solange man die Würfelstruktur durch acht in den Würfelecken ruhende Elektronen repräsentiert, die Schwierigkeit auf, daß die Gleichgewichtslage des H^+Kerns dicht auf einer der Würfelseitenmitten labil ist. Bei unserem dynamischen Würfelmodell wird diese Schwierigkeit vermieden. Die hier sich einstellende Lage (s. u.) des H^+-Kerns dicht über einer der Würfelecken (Mitte des Dreiecks, BCF Fig. 3) ist von derselben Art der Stabilität, wie die der beiden H^+-Kerne im Bohr-Debyeschen H_2-Molekülmodell, weil hier wie dort die zwischen den ruhenden Kernen laufenden Elektronen sich und die Kerne dynamisch im Gleichgewicht halten. Bei der Berechnung dieses Gleich-

---

[1]) M. Born, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 679, 1919. K. Fajans, ebenda, S. 714.

[2]) F. Haber, ebenda, S. 750.

gewichts wollen wir die Störungen des Elektronenwürfels durch den H^+-Kern vernachlässigen und sie erst in zweiter Näherung einzuführen suchen.

b) Potential der Würfelbahnen auf äußere Ladungen. Wir betrachten nur die beiden Fälle, daß die im Zentralabstand R befindliche äußere Ladung auf dem Radius durch eine der Seitenmitten (Fall I) oder durch eine der Würfelecken liegt (Fall II).

Fall I. Hier ist der Neigungswinkel θ des Radius R gegen die vier Kreisbahnebenen vom Radius r (Fig. 3) bestimmt durch

$$\cos\theta = \sqrt{2/_3},$$

die Entfernung ϱ des Aufpunktes (H^+-Kerns) von einem Kreisbahnpunkt (Kreisradius r, Azimut φ)

$$\varrho = \sqrt{r^2 + R^2 - 2 r \varrho \cos\varphi \cos\theta}$$

und durch Entwickelung nach Potenzen von r/R

$$\frac{1}{\varrho} = \frac{1}{R}\left[1 + \frac{r}{R} P_1(\cos\varphi\cos\theta) + \frac{r^2}{R^2} P_2(\cos\varphi\cos\theta) + \cdots\right]$$

mit den Kugelfunktionen P_n als Faktoren von r/R. Der Mittelwert über alle Azimute φ läßt nur die geraden Kugelfunktionen stehen:

$$P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1), \qquad P_4(x) = \frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3),$$

$$P_6(x) = \frac{1}{16}(231x^6 - 315x^4 + 105x^2 - 5),$$

$$P_8(x) = \frac{1}{128}(429.15x^8 - 429.28x^6 + 45.154x^4 - 45.28x^2 + 35)$$

usw. und wegen der Mittelwertformel

$$\overline{\cos^{2n}\varphi} = \frac{1.3.5\ldots(2n-1)}{2.4.6\ldots 2n}, \qquad \cos^2\theta = \frac{2}{3},$$

ergibt sich als Mittelwert über alle Azimute φ

$$\overline{\left(\frac{1}{\varrho}\right)} = \frac{1}{R}\left[1 - \frac{7}{48}\frac{r^4}{R^4} - \frac{5}{72}\frac{r^6}{R^6} - \cdots\right],$$

worin auch der Faktor von r^2/R^2 verschwindet. Die potentielle Energie der acht Elektronen auf den Würfelbahnen und des Würfelkerns $+Z\varepsilon$ auf den positiven Kern $+1\varepsilon$ ist also

$$\Phi_8 = -\frac{\varepsilon^2}{R}\left[(8 - Z) - \frac{7}{6}\frac{r^4}{R^4} - \frac{5}{9}\frac{r^6}{R^6} - \cdots\right], \tag{25}$$

worin die positiven Glieder innerhalb der Klammer eine Anziehung, die negativen eine Abstoßung bedeuten. Bei $Z < 8$ wird also der H^+-Kern zwar aus großer Entfernung her angezogen, bei kleinerem R aber in einem durch die höheren Glieder verminderten Maße.

Fall II. Auf dem durch eine Würfelecke gehenden Radius ist der Winkel θ gegen drei der Kreisbahnebenen (Fig. 3) bestimmt durch $\cos\theta = \sqrt{8/9}$, gegen die vierte durch $\cos\theta = 0$. Also ist im Mittel

$$\overline{\cos^2\theta} = \frac{1}{4}\sum\cos^2\theta = \frac{2}{3}, \qquad \overline{\cos^4\theta} = \frac{16}{27},$$

$$\overline{\cos^6\theta} = \frac{128}{243}, \qquad \overline{\cos^8\theta} = \frac{1024}{9.243}$$

und als Mittelwert über alle Azimute φ auf den vier Kreisbahnen ergibt sich

$$\overline{\left(\frac{1}{\varrho}\right)} = \frac{1}{R}\left[1 + \frac{7}{72}\frac{r^4}{R^4} - \frac{10}{81}\frac{r^6}{R^6} + \frac{11.35}{128.243}\frac{r^8}{R^8}\cdots\right]. \tag{26}$$

Hat man acht Elektronen auf den vier Kreisbahnen, so wird

$$\Phi_8 = -\frac{\varepsilon^2}{R}\left[8 - Z + \frac{7}{9}\frac{r^4}{R^4} - \frac{80}{81}\frac{r^6}{R^6} + \frac{11.35}{16.243}\frac{r^8}{R^8}\cdots\right]. \tag{27}$$

Laufen dagegen nur vier Elektronen auf den vier Kreisbahnen, so wird

$$\Phi_4 = -\frac{\varepsilon^2}{R}\left[4 - Z + \frac{7}{18}\frac{r^4}{R^4} - \frac{40}{81}\frac{r^6}{R^6} + \frac{11.35}{32.243}\frac{r^8}{R^8}\cdots\right]. \tag{27'}$$

Das erste der höheren Glieder in $1/R$ von der fünften Potenz gibt also eine verstärkte Anziehung des H^+-Kerns, das nächst höhere Glied ist aber keineswegs zu vernachlässigen. Die Gleichgewichtslage des Kerns auf der Eckendiagonale ist bestimmt durch $\partial\Phi/\partial R = 0$, d. h.

$$0 = 8 - Z + \frac{35}{9}\frac{r^4}{R^4} - \frac{560}{81}\frac{r^6}{R^6} + \frac{11.35}{16.27}\frac{r^8}{R^8} - \cdots$$

$$0 = 8 - Z + 3{,}888\frac{r^4}{R^4} - 6{,}9247\frac{r^6}{R^6} + 0{,}891\frac{r^8}{R^8}\cdots$$

Laufen dagegen nur vier Elektronen auf den vier Kreisbahnen, so wird

$$0 = 4 - Z + 1{,}944\frac{r^4}{R^4} - 3{,}4623\frac{r^6}{R^6} + 0{,}445\frac{r^8}{R^8}.$$

Der Faktor des letzten hingeschriebenen Gliedes ist rund achtmal so klein wie der des vorletzten; man kann annehmen, daß die folgenden nicht mehr hingeschriebenen Reihenglieder sehr gut konvergieren, weil die Elektronen ja in einiger Entfernung von den Würfelbahnen fortbleiben und daher keinen wesentlichen Beitrag von höherer Ordnung in r/R liefern. Man findet als Funktion des Überschusses $8 - Z$ (negative Ionenladung; bei F, O, N ist $8 - Z$ bzw. gleich 1, 2, 3) die Werte der folgenden Tabelle 8 für die reziproken Verhältnisse R/r und die nach (27) zugehörigen Energiewerte Φ_8 bzw. $\Psi_8 = -\Phi_8 . R$ und $\Psi_8/8 - Z = -\Phi_8 . R/8 - Z$.



Tabelle 8.

$8-Z$	R/r	Ψ_8	$\Psi_8/8-Z$
0	1,25	0,051	∞
0,5	1,14	0,539	1,076
1	1,085	1,005	1,005
1,5	1,041	1,461	0,975
2	1,009	1,905	0,952

Tabelle 9.

$4-Z$	R/r	Ψ_4	$\Psi_4/4-Z$
0	1,25	0,025	∞
0,5	1,085	0,502	1,005
1	1,009	0,952	0,952
1,5	1	1,445	0,964
2	1	1,945	0,973

Die Werte der letzten Spalte geben an, in welchem Verhältnis die potentielle Energie durch die höheren Reihenglieder verändert wird. Die Tabelle 9 ist angelegt für den Fall, daß man statt der acht Elektronen nur vier Elektronen auf der äußeren Würfelschale umlaufen läßt, wobei Z dann die gesamte innerhalb der vier Elektronen liegende Ladungszahl bedeutet.

§ 7. a) Die Ionisierungsenergie des Moleküls HF in H^+ und F^- wird nun nach Tabelle 8 $(8-Z=1)$

$$J_{HF} = \frac{\varepsilon^2}{R}\cdot 1{,}005 = \frac{\varepsilon^2}{a_0}\,\frac{a_0}{r}\,\frac{1{,}005}{1{,}085} = \frac{a_0}{r}\cdot 624\cdot\frac{1{,}005}{1{,}085}\,\mathrm{kcal}, \tag{28}$$

wobei $624 = 2\,.\,312\,\mathrm{kcal}$, d. i. gleich dem Doppelten von $\varepsilon^2/2a_0$ ist; letztere Größe ist nämlich der aus negativer potentieller und halb so großer kinetischer Energie zusammengesetzte Energiebetrag in kcal, welcher pro Mol H-Atome zur Abspaltung eines auf dem einquantigen Kreis vom Radius $a_0 = 0{,}528\,.\,10^{-8}\,\mathrm{cm}$ laufenden Elektrons vom H-Kern nötig ist. Der Wert J_{HF} hängt noch ab von der Größe r der Ionenwürfelschale, die wir oben § 5a und c mit gutem Erfolg als Ellipsenverein von Würfelsymmetrie deuteten[1]).

Einsetzung unseres Wertes (21′) in (28) ergibt

$$J_{HF} = 350\,\mathrm{kcal\ pro\ Mol} \tag{29}$$

mit dem Kernabstand

$$R_{HF} = 0{,}945\,.\,10^{-8}\,\mathrm{cm} \tag{29'}$$

Dieser Wert, der also nur auf Grund von universellen Konstanten, Atomnummern und Quantenzahlen berechnet ist, führt in die Nähe der Werte, welche Herr Born[2]) durch seine thermochemisch-physikalische Schlußweise abgeleitet hat, nämlich

$$J_{HCl} = 320, \quad J_{HBr} = 311, \quad J_{HJ} = 302\,\mathrm{kcal\ pro\ Mol} \tag{30}$$

und in die Nähe des Kernabstandswertes, welchen Herr A. Krazer[3]) aus dem von Imes beobachteten Bandenspektrum berechnet hat, nämlich

$$R_{HF} = 0{,}92\,.\,10^{-8}\,\mathrm{cm}. \tag{30'}$$

[1]) A. Landé, ZS. f. Phys. 2, 87, 1920.
[2]) M. Born, l. c.
[3]) A. Krazer. Erscheint demnächst.

Da wir bei unserer Berechnung nicht berücksichtigt haben, daß der Kern des Halogenions durch die Annäherung des H^+-Ions exzentrisch fortgedrängt wird, oder, was dasselbe ist, daß die Elektronenwürfelschale dem sich annähernden H^+-Kern entgegenkommt (Effekt erster Ordnung) und sich verzerrt (Effekt zweiter Ordnung), so wird der Wert (29) für J_{HF} noch etwas zu vergrößern sein, weil infolge dieser Nachgiebigkeit des F'-Ions die potentielle Energie des Moleküls ein noch tieferes Niveau erreicht, als wenn das F'-Ion unverändert starr bliebe. Entsprechend ist dann der R-Wert in (29) etwas zu verkleinern.

b) Bei der Bildung des Wassermoleküls H_2O müssen wir berücksichtigen, daß nach § 5d das Sauerstoffion O'' nicht einen Achtwürfel, sondern vermutlich einen aus nur vier Elektronenbahnen zusammengesetzten Würfel als Außenschale hat. Man erwartet zunächst, daß die beiden H^+-Kerne sich an zwei diametral gegenüberliegenden Ecken des O'-Würfels auflagern. Bei dieser Konfiguration würde aber der Kern des O'-Ions aus Symmetriegründen unverschoben im Zentrum liegen bleiben, der Effekt erster Ordnung zur Verkleinerung der potentiellen Energie also fortfallen, und nur eine Verzerrung der Würfelform als Effekt zweiter Ordnung eintreten in der Art, daß sich die negative Würfelschale den beiden H^+-Kernen entgegen ausbuchtet. Daher würde die resultierende Energie nur ein in zweiter Ordnung tieferes Niveau erreichen gegenüber dem ungestörten Zustand. Lagert man dagegen die beiden H^+-Kerne nicht auf diametralen, sondern auf benachbarten Würfelecken auf, so wird die dann eintretende O-Kernverschiebung die potentielle Energie in erster Ordnung vermindern, nur dadurch zum Teil aufgehoben, daß die beiden H^+-Kerne dann etwas erhöhte gegenseitige potentielle Energie erhalten. Die Erfahrung zeigt, daß das H_2O-Molekül ein elektrisches Moment[1]) besitzt; es überwiegt also offenbar die Energieverminderung durch die unsymmetrische Kernverschiebung über die Energievermehrung aus der gegenseitigen Annäherung der beiden H^+-Kerne. In der Tat, lagern wir die Kerne auf zwei durch eine kurze Würfelseitendiagonale getrennte Ecken auf, so wird die gegenseitige Abschirmungskonstante s_2 von 0,25 (diametrale Lage) nur auf $\frac{1}{4}\sqrt{3/2} = 0{,}306$ erhöht. Es wird dann die Energie J_{H_2O} zur Spaltung des Moleküls in O'' und H^+ nach Tabelle 9 wegen

$$4 - Z = 2 - 0{,}306, \qquad \Psi_4 : (4 - Z) = 0{,}97$$

$$J_{H_2O} = 2 \cdot \frac{\varepsilon^2}{R}\,(2 - 0{,}306) \,.\, 0{,}97 = \frac{\varepsilon^2}{a_0} \cdot \frac{a_0}{r} \cdot 2 \cdot 1{,}694 \cdot 0{,}97.$$

1) M. Jona, Phys. ZS. 20, 14, 1919.

Darin ist, da die auf der äußeren Würfelschale umlaufenden vier Elektronen durch die vier inneren abgeschirmt werden und unter Verhinderung des Ellipsenzustandes[1]) auf Kreisbahnen umlaufen,

$$r = a_0 \frac{n^2}{Z^1} = a_0 \cdot \frac{4}{6 - 4 - s_4} = \frac{4\,a_0}{1{,}04}, \qquad \frac{\varepsilon^2}{a_0} = 624\,\text{kcal},$$

also

$$J_{H_2O} = 533\,\text{kcal pro Mol}, \quad R = r = 2{,}03 \,.\, 10^{-8}\,\text{cm} \qquad (31)$$

eine Zahl, die noch um den erwähnten Effekt erster Ordnung zu vergrößern ist. Herr Haber[2]) wird für das statische (unstabile) Modell von acht in den Würfelecken ruhenden Elektronen zu mehr als 100 Proz. Vergrößerung des Energiebetrages von HCl infolge seiner Kernverschiebung geführt. Bei unserem dynamischen Modell, welches zweifellos starrer als das statische ist, brauchen wir (31) nicht entfernt so viel zu vergrößern, um bereits oberhalb des von Herrn Born und Frl. Bormann[3]) erhaltenen Wertes für H_2S

$$J_{H_2S} = 716\,\text{kcal pro Mol} \qquad (32)$$

zu gelangen.

Die drei Trägheitsmomente des obigen H_2O-Molekülmodells [zwei H-Kerne auf zwei durch eine kurze Seitendiagonale getrennten Würfelecken im Abstand $R = 2{,}03 \,.\, 10^{-8}$ cm vom O-Kern (31) liegend] berechnen sich zu

$$J_1 = 4{,}05 \,.\, 10^{-40}, \quad J_2 = 9{,}1 \,.\, 10^{-40}, \quad J_3 = 11{,}5 \,.\, 10^{-40}, \qquad (33)$$

während A. Eucken[4]) aus den Messungen von Rubens, Hettner, E. v. Bahr und Aschkinass die zwei Werte $J_1 = 3{,}8 \,.\, 10^{-40}$, $J_2 = 8{,}8 \,.\, 10^{-40}$ ableitet. Wegen der Empfindlichkeit der J-Werte als quadratische Größen in R kann dies als angenäherte Bestätigung unseres universell berechneten ungestörten Wertes (31) angesehen werden.

Würde man dem O''-Ion im Widerspruch zu § 5 d einen Achtwürfel statt des Vierwürfels zuschreiben, so erhielte man, selbst wenn man Ellipsenzustand des Achtwürfels annimmt, annähernd 1000 kcal pro Mol Ionisierungsenergie, welcher Wert durch die erwähnte Korrektion erster Ordnung noch erheblich zu vergrößern, also von dem beobachteten H_2S-Wert zu weit zu entfernen wäre. Der „Edelgaszustand" des O''- und S''-Ions ist also auch aus diesem Grunde abzuweisen. Der genaue

[1]) A. Landé, ZS. f. Phys. **2**, 87, 1920.
[2]) F. Haber, l. c.
[3]) M. Born und E. Bormann, ZS. f. Phys. **1**, 250, 1920.
[4]) A. Eucken, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1159, 1913. Die Euckenschen Zahlen sind hier mit dem Faktor 2 multipliziert entsprechend dem Planckschen Quantenansatz.

Prozentsatz, um den die aus universellen Konstanten, Atomnummern und Quantenzahlen berechnete Ionisierungsarbeit (31) wegen der exzentrischen Kernverschiebung zu vergrößern ist, müßte durch die exakte Störungstheorie des von Herrn Madelung und Verf. angegebenen Würfelatommodells ermittelt werden.

§ 8. Ergebnisse.

1. Es lassen sich für vier und acht Elektronen räumliche Bahnen von Würfelsymmetrie berechnen.

2. Für beliebige Elektronenanzahlen lassen sich räumliche Bahnen von niederer Symmetrie angeben.

3. Die einzelnen Elektronen beschreiben dabei annähernd Kreise oder relativistische Keplerellipsen.

4. Ellipsenbahnen werden durchlaufen, wenn keine äußeren (Valenz-)Elektronen und keine inneren (Doppelschalen-)Elektronen die Ausbildung solcher exzentrischer Bahnen verhindern. Auf der von außen oder innen eingeengten Schale bilden sich dagegen Kreisbahnen aus.

5. Die von E. Madelung und Verf. angegebenen Würfelbahnen von acht Elektronen sind erheblich stabiler als ein ebener Ring aus acht Elektronen.

6. Gelten diejenigen Atomzustände als die stabilsten, welche den geringsten Energieinhalt haben, so müßte das Atominnere aus ineinandergestellten Würfelschalen von je acht Elektronen bestehen, falls gegenseitige Störungen keine Rolle spielen.

7. Bei den ionisierten Alkalien sind Würfel ebenfalls erheblich stabiler als alle anderen Konfigurationen. Der Radius des Na^+-Ions steht im Einklang mit den Kristallgitterdaten.

8. Auch bei den Edelgasen ist die äußerste Schale als Würfel erheblich stabiler als jede andere geladene oder ungeladene Konfiguration. Die Ionisierungsspannung des Neon ergibt sich so groß, wie nach Messungen am Argon zu erwarten.

9. Bei den Halogenen beginnen andere Konfigurationen dem Ionenwürfel gleichberechtigt zu werden. Qualitativ kann durch räumliche Modelle die Bornsche Elektronenaffinität des F-Atoms aus universellen Konstanten wiedergefunden werden. Der Ionenradius steht im Einklang mit den Gittergrößen und chemischen Daten (vgl. Nr. 13).

10. Bei der Sauerstoffgruppe hat das doppelt geladene negative Ion außen keinesfalls eine Würfelschale aus acht Elektronen, sondern vermutlich eine Würfelschale aus vier Elektronen. Der Ionenradius steht im Einklang mit chemischen Daten (vgl. Nr. 14).



11. Der Exponent $n = -9$ im Potential regulärer Kristallgitter läßt nicht allein auf Würfel (Born), sondern auf Würfel mit gleicher Besetzungszahl bei beiden Ionenarten schließen.

12. H^+-Kerne finden ihr Gleichgewicht mit den dynamischen Würfelbahnen, wenn sie dicht auf den Würfelecken liegen.

13. Die Ionisierungsenergie und der Kernabstand von HF werden allein mit Hilfe universeller Konstanten angenähert berechnet. Das F′-Ion hat dabei gemäß Nr. 4 und Nr. 9 außen eine Würfelschale aus den Ellipsenbahnen von acht Elektronen.

14. Die Ionisierungsenergie und die Trägheitsmomente von H_2O werden allein mit Hilfe universeller Konstanten angenähert berechnet. Das O″-Ion hat dabei gemäß Nr. 4 und Nr. 10 außen eine Würfelschale aus den Kreisbahnen von vier Elektronen.

Frankfurt a. M., Institut für theoretische Physik, Juli 1920.

Über die Anregungsbedingungen der Quecksilberlinien.

Von **R. Seeliger.**

Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 27. Juli 1920.)

Im folgenden möchte ich kurz berichten über die Ergebnisse einer Untersuchung, die ich zusammen mit Frl. Eggers durchgeführt habe; für die Zuweisung von Mitteln, aus denen ein Teil der benutzten Apparate stammt, sind wir dem Kuratorium der Jagorstiftung und dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik zu Dank verpflichtet.

1. Ich habe vor einiger Zeit a. a. O. über eine Untersuchung der Lichtemission von Gasen im Kathodendunkelraum und Glimmlichtsaum berichtet[1]). Wie ich dort zeigen konnte, bietet das Studium des Intensitätsanstieges von Spektrallinien im Übergang vom Dunkelraum zum Glimmlicht ein sehr bequemes Mittel, um Unterschiede in den Anregungsbedingungen der einzelnen Linien aufzufinden; es scheint der Verlauf der Intensität in erster Linie in engem Zusammenhang zu stehen mit dem charakteristischen Verlauf der sogenannten Anregungsfunktion und vor allem Schlüsse zu ermöglichen auf die Reihenfolge der Anregungspotentiale der verschiedenen Linien. Denn soweit das zur Verfügung stehende Beobachtungsmaterial reicht, hat sich bisher die dort von mir aufgestellte empirische Regel durchaus bestätigt, daß der Höchstwert der Intensität im Glimmlichtsaum in um so größerer Entfernung von der Kathode erreicht wird, je kleiner das Anregungspotential ist. Wenn nun auch die Verhältnisse in den an der Kathode liegenden Teilen einer Gasentladung in Wirklichkeit sehr verwickelt sind und eine exakte Erfassung derselben erst auf Grund weiterer systematischer Untersuchungen möglich sein wird[2]), wird man doch die genannte Regel vorerst als einen recht brauchbaren Wegweiser betrachten dürfen. Darüber hinaus aber scheint es sich, wie dies die vorliegende Untersuchung zeigt, ganz allgemein bei dieser „Methode des Glimmsaums" um ein in der Tat außerordentlich empfindliches Mittel zu handeln, Verschiedenheiten der Anregungsbedingungen verschiedener Linien aufzudecken[3]), das den bisher benutzten Methoden, z. B. der des Kanalstrahlendopplereffekts, in mancher Beziehung

[1]) R. Seeliger und E. Pommerrenig, Ann. d. Phys. **59**, 589, 1919.

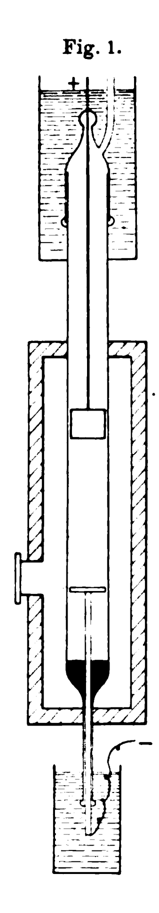
[2]) Vgl. die Diskussion bei R. Holm, Phys. ZS. **21**, 296, 1920.

[3]) Es hat sich diese Methode inzwischen auch vortrefflich bewährt bei Versuchen über die Anregungsbedingungen der Dämpfe von Alkalien und Erdalkalien, die ich zur Prüfung des Kossel-Sommerfeldschen Verschiebungssatzes zusammen mit Fr. Thaer begonnen habe.

überlegen ist. Obwohl die zu ziehenden Schlüsse zunächst im wesentlichen qualitative sind, erweitern sie unsere Einsicht in die Natur der Träger, sei dies nun im Sinn von Stark oder im Sinn der quantentheoretischen Auffassung. Zweck der vorliegenden Arbeit sollte sein, im besonderen die Linienspektra des Quecksilbers genauer zu untersuchen.

2. Teils diente zur Untersuchung das bereits a. a. O. beschriebene Entladungsrohr mit Queransatz, in welches lediglich unterhalb der Kathode etwas sorgfältig gereinigtes Quecksilber gegossen wurde. Teils wurde, um auch reinen Quecksilberdampf verwenden zu können, ein einfaches zylindrisches Entladerohr benutzt, das unterhalb der Kathode flüssiges Quecksilber enthielt und in einem doppelwandigen Ofen aus Eisenblech (Zwischenraum mit Sand gefüllt) elektrisch geheizt werden konnte. Ein Queransatz war durch eine Quarzplatte verschlossen, Anode und Kathode bestanden aus Eisen, die unvermeidlichen Siegelstellen waren sorgfältig durch fließendes Wasser gekühlt (Fig. 1). Während der Aufnahmen blieb das Rohr ständig an der Pumpe, die Entladung wurde schon kurze Zeit (etwa $1/2$ Stunde) nach Einschalten des Heiz- und des Entladestromes vollkommen konstant und emittierte die reinen Hg-Spektren. Im übrigen waren alle Einzelheiten der optischen Abbildung, der Verarbeitung der Spektrogramme usw. dieselben wie in der früheren Untersuchung. Zu erwähnen ist nur noch, daß wir, da ein Quarzrohr nicht nach Wunsch geliefert werden konnte, ein Entladerohr aus Uviolglas von Zeiss benutzten, um auch hier möglichst weit in das Ultraviolett vordringen zu können; das Rohr war möglichst homogen und schlierenfrei ausgesucht worden, irgendwelche Verzerrungen der Abbildung durch die Rohrwand waren bei dem kleinen in Betracht kommenden Öffnungswinkel des Strahlenganges nicht zu befürchten.

Fig. 1.



Quecksilber besitzt bekanntlich ein Seriensystem von Tripletlinien, bestehend aus einer Haupt- und zwei Nebenserien, und ein Seriensystem einfacher Linien, ebenfalls bestehend aus einer Haupt- und zwei Nebenserien. Untersucht wurden davon die in der folgenden Zusammenstellung nach Dunz angegebenen Linien, die mit Sicherheit identifiziert werden konnten und auch in brauchbaren Intensitäten emittiert wurden; sie geben ein für unsere Zwecke vollkommen ge-

nügend umfangreiches Material, so daß wir uns nicht bemühten, die in der Liste noch vorhandenen Lücken auszufüllen. Außerdem wurden noch die in vielen Beziehungen interessanten Linien 2536 und 2847 und einige bequem zu erhaltende Vertreter der serienlosen Funkenlinien in die Untersuchung einbezogen.

1. Tripletnebenserie	3663	3026	—	—
	3655	—	—	—
	3650	3022	—	—
	3132	2654	2483	—
	3126	2652	2482	—
	2967	2535	—	—
2. Tripletnebenserie	—	3342	2925	—
	4359	2894	—	—
	4047	2753	—	—
1. Einfachliniennebenserie	—	4348	3906	3704
2. Einfachliniennebenserie	—	—	4108	3802
Funkenlinien	4339	4078		
Außerdem	2847	2536		

Zu den im folgenden wiedergegebenen Schwärzungskurven sei allgemein bemerkt, daß dieselben aus Gründen der zeichnerischen Vereinfachung stets nur einige Linien als Beispiele enthalten; untersucht und photometriert wurden natürlich mit den gleichen Ergebnissen alle in der obigen Tabelle enthaltenden Linien. Die Kathode liegt in den Figuren stets auf der rechten Seite, 1 mm auf der Platte und in den Photogrammen entspricht 2 mm in der Entladung, die Dunkelraumlänge betrug stets etwa 8 mm. Da ein Unterschied der Intensitätsverteilung bezüglich der zunächst anzuführenden Gesetzmäßigkeiten nicht bestand zwischen der Entladung im kalten Rohr ($Hg + H_2$) und im geheizten Rohr (reiner Hg-Dampf), ist die Art der Entladung im allgemeinen nicht jeweils noch besonders angegeben. Eine Diskussion der Resultate an Hand der Starkschen Trägerbestimmungen aus dem Kanalstrahlendopplereffekt[1]) und an Hand der neuesten quantentheoretischen Ergebnisse[2]) werde ich im größeren Zusammenhang in einer folgenden theoretischen Arbeit geben und mich hier auf die Mitteilung des empirischen Materials beschränken.

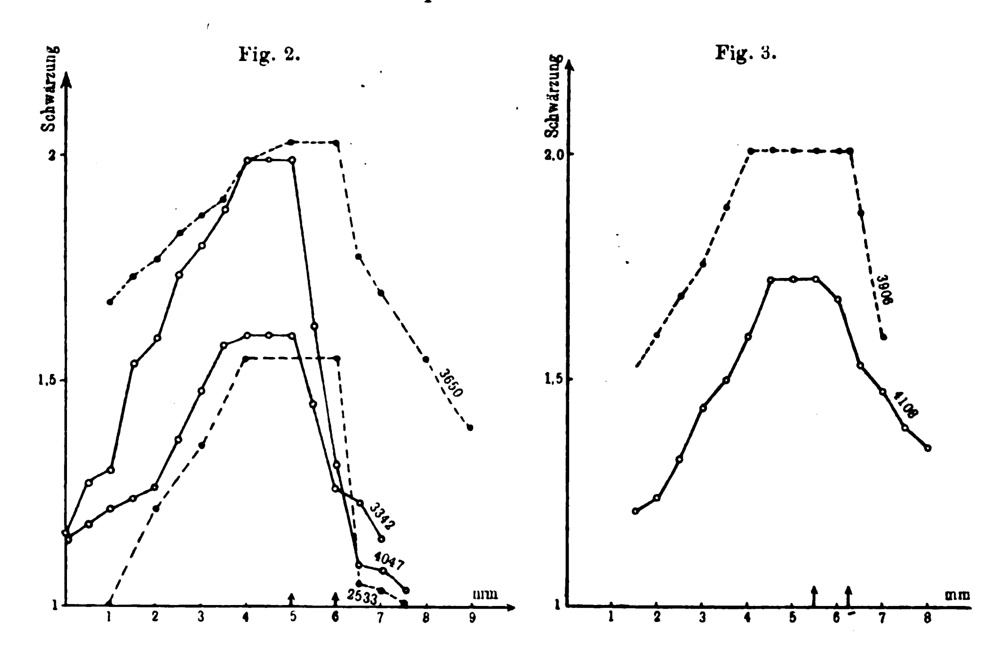
3. Die folgenden Gesetzmäßigkeiten bezüglich des Intensitätsanstiegs konnten aus dem gesamten Plattenmaterial abgeleitet werden.

a) Zwischen den Linien der ersten und zweiten Tripletnebenserie besteht ein charakteristischer Unterschied insofern, als der Höchstwert

[1]) J. Stark, Ann. d. Phys. **42**, 278, 1913; Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **14**, 139, 1917.
[2]) J. Franck und E. Einsporn, ZS. f. Phys. **2**, 26, 1920.

der Intensität von den Linien der 1. Tr. N. S. in kleinerer Entfernung von der Kathode erreicht wird als von den Linien der 2. Tr. N. S. (Fig. 2). Der Unterschied der Abstände der beiden Maxima ist recht beträchtlich und kann etwa 20 Proz. der Dunkelraumlänge betragen. Im Sinne der empirischen Regel würde man daraus schließen, daß das Anregungspotential der 1. Tr. N. S. größer ist als das der 2. Tr. N. S., sicher aber muß man folgern, daß die Bedingungen für die Anregung der beiden Nebenserien verschieden sind.

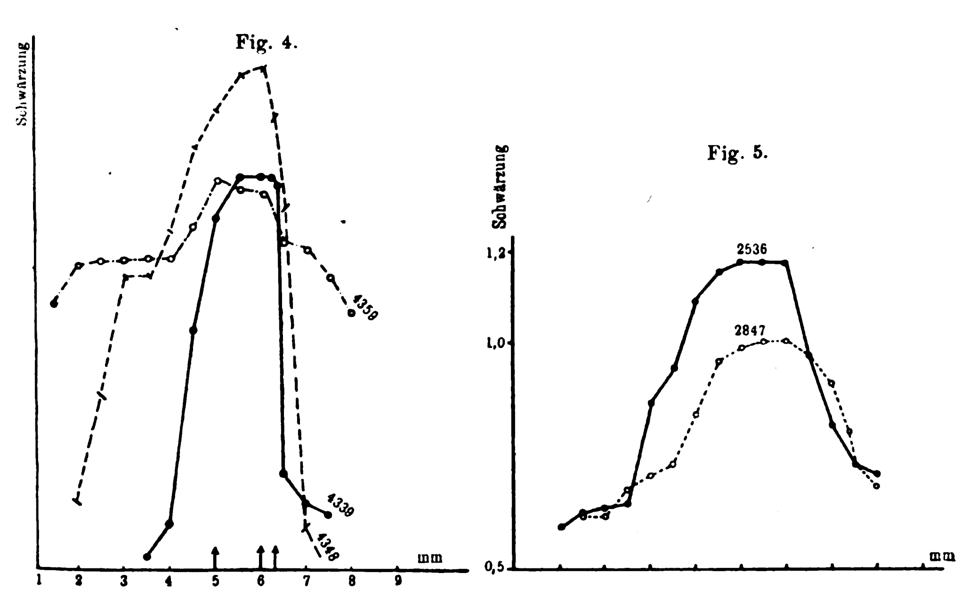
b) Auch zwischen den Linien der ersten und zweiten Einfachliniennebenserie besteht ein entsprechender charakteristischer Unterschied,



und zwar erreichen auch hier die Linien der 1. N. S. den Höchstwert früher wie die der 2. N. S. (Fig. 3). Es verhalten sich also in dieser Beziehung die entsprechenden Nebenserien des Triplet- und des Einfachliniensystems ganz analog. Unter denselben Entladungsbedingungen scheint der Abstand der „Höchstpunkte“ [1]) für die beiden Nebenserien der Einfachlinien aber etwas kleiner als für die Nebenserien der Tripletlinien zu sein; er kann etwa 15 Proz. der Dunkelraumlänge erreichen.

[1]) Ich bezeichne, lediglich um im folgenden die Ausdrucksweise abzukürzen, mit Höchstpunkt die Stelle in der Entladung, an welcher die Intensität ihren Höchstwert erreicht.

c) Wie zu erwarten war, liegen die Höchstpunkte der Funkenlinien vor denen sämtlicher Serienlinien. Der Unterschied ist allerdings nur gering, aber durchaus deutlich auf allen Spektrogrammen zu sehen [vgl. jedoch f)]. Als Beispiel (Fig. 4) seien die drei nahe zusammenliegenden Linien 4359, 4348 und 4339 gegeben, von denen 4359 zur 2. Tr. N. S., 4348 zur 1. N. S. der einfachen Linien und 4339 zu den Funkenlinien gehört. Die Aufnahme wurde erhalten in reinem Hg-Dampf über einer Hg-Elektrode und ausgewählt, um zu zeigen, wie sich die fraglichen Punkte festlegen lassen auch in Fällen, in denen



der Verlauf der Kurven kein so klarer und glatter ist, wie in den Fällen der Fig. 2 und 3.

d) Andererseits liegen die Höchstpunkte der Linien 2847 und 2536 in größerer Entfernung von der Kathode als die sämtlicher Serienlinien. Bemerkenswert ist nun aber ein charakteristischer Unterschied des Intensitätsverlaufs der beiden Linien, der stets wiederkehrt. Während nämlich beide Linien zwar an derselben Stelle ihren Höchstwert erreichen, zeigen im übrigen die Intensitäten einen in typischer Weise verschiedenen Verlauf, der im Zusammenhang mit dem folgenden von Bedeutung ist (Fig. 5). Die Linien 2536 und 2847 zeigen nämlich nach Stark [1]) in verschiedener Richtung ein Verhalten,

[1]) J. Stark, a. a. O.

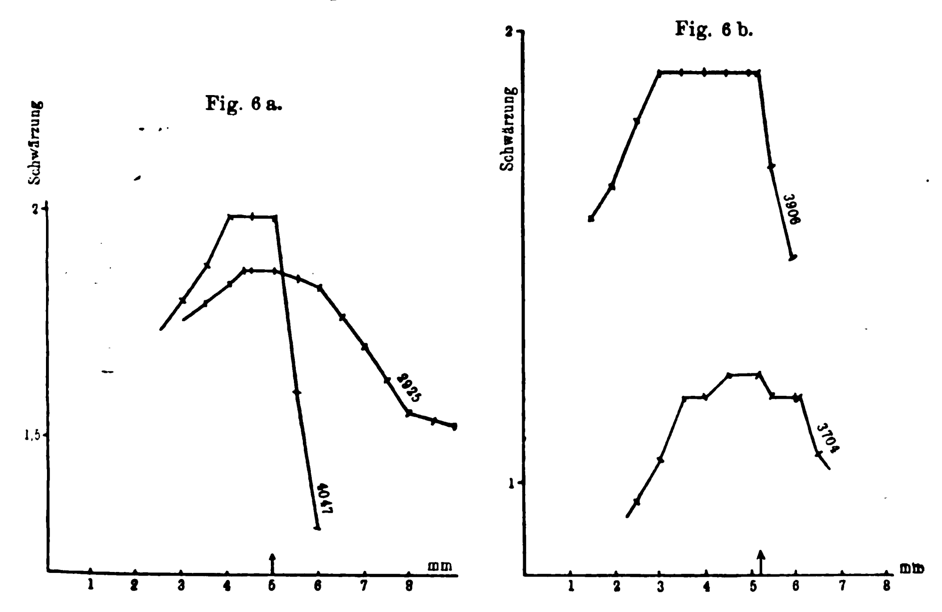
das im Sinn einer Verschiebung des Anregungspotentials nach höheren Werten von 2536 nach 2847 deutet und z. B. Stark dazu geführt hat, der ersteren Linie den Träger Hg, der letzteren den Träger Hg^+ zuzuordnen. Wie dem nun auch sein mag, jedenfalls wird man — wie dies übrigens selbstverständlich ist — zu einer Verfeinerung der empirischen Regel von der Lage des Punktes, in welchem das Maximum erreicht wird, auf die Form der Intensitätskurve gedrängt, und zwar dazu, anzunehmen, daß, ebenso wie eine Verschiebung des Höchstpunktes nach der Kathode hin eine Erhöhung des Anregungspotentials anzeigt, dies auch für eine Verschiebung des ganzen aufsteigenden Astes der Kurve gilt; und zwar würde dies zweite Kriterium empfindlicher sein als die Lage des Höchstpunktes und sich bereits geltend machen, wenn die Verschiebung des Höchstpunktes selbst noch innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Inwieweit diese rein empirisch-qualitativen Überlegungen richtig sind, wird erst die eigentliche Theorie an Hand der Anregungsfunktion zeigen. Ich glaubte sie aber vorbringen zu sollen, da sich auf den besten der Aufnahmen Hinweise dafür ergeben haben, daß für die Glieder derselben Serie die Intensität zwar an derselben Stelle der Entladung ihren Höchstwert erreicht, der ganze aufsteigende Ast der Intensitätskurve aber mit steigender Gliednummer nach der Kathode hin verschoben ist; es würde dies genau in dem Sinn der Verschiedenheit bei 2536 und 2847 liegen und in Übereinstimmung mit bekannten Vorstellungen anzeigen, daß die Anregungspotentiale mit steigender Gliednummer wachsen. Als Beispiel seien in Fig. 6a von der 2. Tr. N. S. die Linie 4047 ($m = 1{,}5$) und 2925 ($m = 3{,}5$) gegeben, die auf derselben Platte (also unter genau denselben Entladebedingungen) dieses Verhalten zeigen; als zweites Beispiel kann etwa 3906 und 3704 von der 1. N. S. der Einfachlinien gelten (Fig. 6b), wenn auch hier die absoluten Schwärzungen der beiden Linien voneinander recht verschieden sind.

e) Nebenbei bemerkt sei, daß eine Vereinigung der Linien 4078 und 2536 zu einer Kombinationsserie[1]) nach den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung nicht möglich erscheint. Wie oben angeführt, verhalten sich diese beiden Linien auch im Glimmsaum vollkommen verschieden, da der Höchstwert der einen vor, der der anderen hinter denen aller Serienlinien liegt.

f) Versucht man endlich, die Höchstpunkte der verschiedenen Linien alle in eine Reihe zu ordnen, so erhält man, geordnet nach steigenden Abständen von der Kathode: Funkenlinien — 1. N. S. der

[1]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **35**, 860, 1911; vgl. auch J. Stark, ebenda **39**, 1612, 1912.

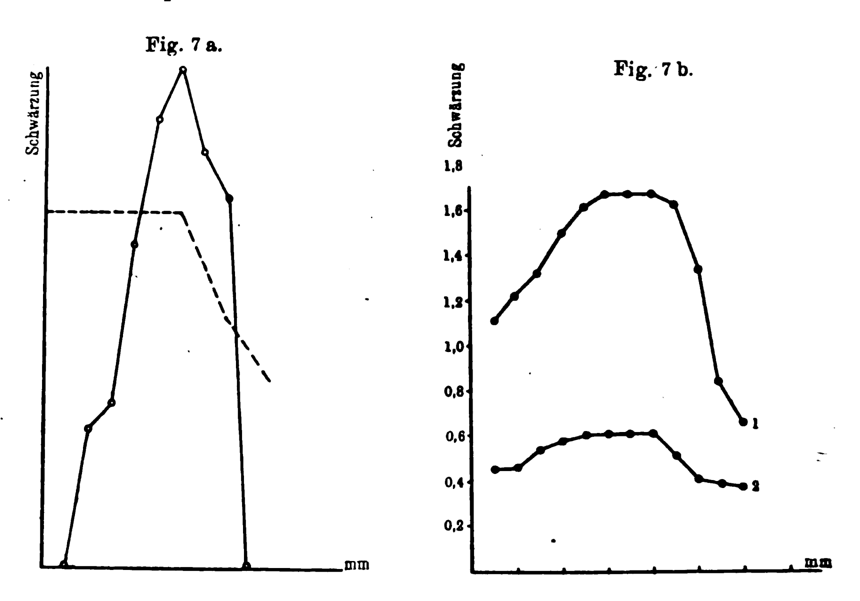
E. L. — 1. Tr. N. S. — 2. N. S. der E. L. — 2. Tr. N. S. — 2536, 2847. Die Unterschiede zwischen den beiden Tr. N. S. untereinander und zwischen den beiden E. L. N. S. untereinander sind recht groß. Klein sind die Unterschiede zwischen 2. Tr. N. S. und 2. N. S. der Einfachlinien und zwischen 1. Tr. N. S. und 1. N. S. der Einfachlinien. Sehr klein und eben noch festzustellen ist der Unterschied zwischen den Funkenlinien und der 1. N. S. der Einfachlinien; es ist nicht ausgeschlossen, daß für einige der Funkenlinien der Höchstwert mit dem der 1. N. S. der E. L. praktisch zusammenfällt.



g) Zur Ergänzung sei noch bemerkt, daß ebenso wie die Form der Intensitätskurve auch die absolute Lage der Höchstpunkte nicht nur von der Dunkelraumlänge allein abhängt. Genauer untersucht wurde die Abhängigkeit von der Reinheit des Hg-Dampfes und gefunden, daß im extremen Fall in reinem Hg-Dampf, in welchem die Intensitätskurven sehr spitze, ausgeprägte Maxima besitzen und überhaupt keine Stellen konstanter Intensität zeigen (so daß die Höchstpunkte mit diesen Maximas zusammenfallen), die Lage derselben für alle Linien nahezu dieselbe ist. Es ist dieser Befund von Wichtigkeit für die praktische Verwendung der Glimmsaummethode zur Auffindung von Verschiedenheiten der Anregung (vgl. dazu den folgenden Abschnitt).

4. Um Material für die Ausarbeitung der Theorie des Glimmlichtsaumes zu gewinnen, die natürlich erst eine befriedigende Einsicht

bringen und einen Ersatz der bisher wesentlich empirischen Regeln durch tiefer in dem Vorgang der Emissionserregung begründete Gesetzmäßigkeiten ermöglichen wird [1]), seien noch einige mehr orientierende Beobachtungen mitgeteilt. Es fällt bei den Intensitätskurven in der Quecksilberentladung nämlich vor allem auf, daß sie steile, scharf ausgeprägte Maxima besitzen, die in charakteristischer Weise sich unterscheiden von den früher in der Annalenarbeit erhaltenen Kurven mit einem einseitigen Anstieg zu der konstanten oder nahezu konstanten (erst später wieder langsam abfallenden) Intensität im Glimmlicht. Es kann dies, wie bereits oben unter 3g erwähnt wurde, so weit gehen, daß überhaupt kein Teil konstanter Intensität mehr vorhanden ist.



Zur Erläuterung können etwa die folgenden Kurven für 4358 (alle anderen Linien verhalten sich ebenso) in Fig. 7a dienen, von denen sich die ausgezogene bezieht auf eine Entladung in fast reinem Quecksilberdampf im geheizten Rohr, die punktierte aus der früheren Arbeit entnommen ist und sich bezieht auf eine Entladung in Wasserstoff, in die von der Pumpe nur wenig Quecksilber hinüberdiffundiert war. Der Unterschied zeigt sich auch bereits in dem subjektiven Aussehen der Entladung; das negative Glimmlicht liegt bei Gegenwart von genügend viel Quecksilber in Form einer dünnen Scheibe vor der

[1]) Ein erster Ansatz dazu ist gegeben vom Verf in Ann. d. Phys. **59**, 613, 919 und in den Arbeiten von Holm, a. a. O.

Kathode, während es in anderen Gasen (besonders in Stickstoff und Sauerstoff) mit nur langsam abnehmender Intensität in den Faradayschen Dunkelraum übergeht[1]); besonders schön war diese Form z. B. ausgebildet in einer Entladung in fast reinem Joddampf, die zu diesem Zweck in der üblichen Weise in einem besonderen Rohre erzeugt wurde. Die eine Form kann man schrittweise in die andere überführen, wenn man den Partialdruck des Quecksilbers etwa in einer Mischung $Hg + H_2$ durch geeignete Kühlung stufenweise vermindert. Zusammen mit der ausgezogenen Kurve in Fig. 7a zeigen einen solchen Übergang für die Linie 4358 die beiden Kurven der Fig. 7b, von denen 1 erhalten wurde bei Kühlung mit fester Kohlensäure, 2 bei Kühlung mit flüssiger Luft. Das Quecksilber war enthalten in einem dicht am Entladungsrohr in der Pumpleitung liegenden Kühlsack, die Kühlung wurde etwa eine Stunde vor den Aufnahmen angesetzt; auf gleiche Dunkelraumlänge bei allen (drei) Aufnahmen war selbstverständlich geachtet.

Daß der Feldverlauf vor der Kathode und damit natürlich auch der Intensitätsverlauf von der Natur des Gases abhängt, war zu erwarten; denn das primäre ist natürlich der Verlauf des Feldes, welcher sich bei gegebener Anregungsfunktion dem Intensitätsverlauf aufzwingt. Wesentlich ist aber, daß daneben — wie dies der Zusammenhang zwischen Intensitätsverlauf und der Elektronenaffinität des Gases andeutet — auch das Mischungsverhältnis von Elektronen und Ionen in der elektrischen Strömung von Einfluß sein wird, woraus sich beachtenswerte Hinweise für die Theorie ergeben. Ich werde darauf a. a. O. zurückkommen.

Zum Schluß möchte ich noch einige Versuche erwähnen, die im Anschluß an eine Untersuchung von Philips[2]) über das „Nachleuchten" des Quecksilberdampfes vorgenommen wurden. Es wurde nämlich die Intensitätsverteilung untersucht für die vier Fälle (unter sonst gleichen Verhältnissen): Fe-Kathode im kalten Rohr — Hg-Kathode im kalten Rohr — Fe-Kathode im geheizten Rohr — Hg-Kathode im geheizten Rohr. Wesentliche Unterschiede, die weitergehende Schlüsse erlauben würden, konnten nicht festgestellt werden. Erst als die Stromdichte erheblich gesteigert wurde durch Verkleinerung der Kathodenoberfläche und Erhöhung der Temperatur, zeigten sich neuartige Erscheinungen, die weiter untersucht werden sollen.

---

[1]) Vgl. R. Holm, Phys. ZS. **16**, 70, 1915.

[2]) Philips, Proc. Roy. Soc. **89**, 36, 1914; vgl. auch eine Bemerkung in einer inzwischen erschienenen sehr interessanten Arbeit von J. Franck und P. Knipping, ZS. f. Phys. **1**, 320, 1920.

Zusammenfassung. Die verfeinerte Anwendung der „Methode des Glimmlichtsaumes“ auf die Linienemission des Quecksilbers ergab Unterschiede in den Anregungsbedingungen der verschiedenen Serien und der serienlosen Linien, von denen am interessantesten die Unterschiede zwischen den beiden Tripletnebenserien unter sich und den beiden Nebenserien der einfachen Linien unter sich sind; sogar für die Glieder einer und derselben Serie scheinen Unterschiede vorhanden zu sein. Die Anregungsbedingungen der Funkenlinien und der Linien 2536, 2847 stehen in charakteristischer Beziehung zu denen der Serienlinien. Das Beobachtungsmaterial erlaubt, gewisse vorerst empirische Regeln aufzustellen, deren gesetzmäßige Fassung nun Sache der Theorie sein wird; zur Unterstützung dieser wurden einige orientierende Beobachtungen über die Intensitätsverhältnisse im Glimmlichtsaum bei verschiedenen Partialdrucken des Quecksilberdampfes angeschlossen.

Greifswald, Juli 1920.

Die Einsteinsche Gravitationsverschiebung im Sonnenspektrum der Stickstoffbande $\lambda = 3883$ AE.

Von **L. Grebe** und **A. Bachem.**

Mit vier Texttafeln.

(Eingegangen am 20. Juli 1920.)

Nach der Bestätigung der Einsteinschen Gravitationstheorie durch die Perihelbewegung des Merkur und die kürzlich nachgewiesene Krümmung der Lichtstrahlen beim Vorbeigang an der Sonne[1]) fehlte von den durch die Theorie vorausgesagten Effekten noch die sichere Bestätigung der Spektrallinienverschiebung. Diese Bestätigung ist deshalb nicht einfach, weil zu viele Gründe für die Verschiebung von Spektrallinien bekannt sind, ohne daß man immer in der Lage wäre, die einzelnen Verschiebungsursachen sicher auszuschließen. Die in Betracht kommenden Verschiebungsursachen sind:

1. Dopplereffekte.
2. Druckeffekte.
3. Elektrische Einflüsse, wie sie als Poleffekte im elektrischen Lichtbogen bekannt sind.
4. Der Einsteinsche Effekt des Gravitationsfeldes.

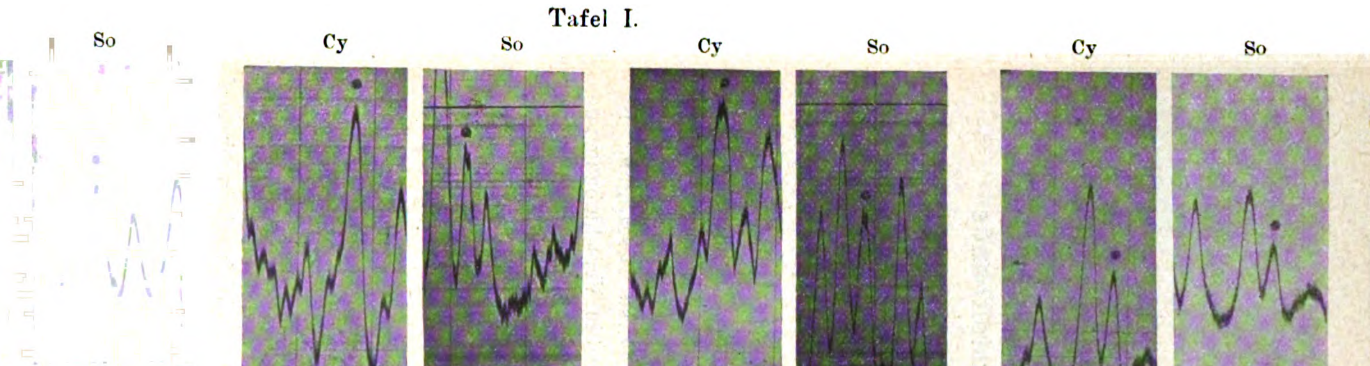
Weitere nicht systematische Verschiebungsursachen werden im Verlauf dieser Arbeit besprochen werden.

Die Einflüsse 2 und 3 lassen sich mit größter Wahrscheinlichkeit ausschließen, wenn man solche Linien benutzt, die bei Beobachtungen im Laboratorium derartige Effekte nicht zeigen; der Einfluß 1 ist durch gleichzeitige Beobachtung in der Bewegungsrichtung und senkrecht dazu zu eliminieren.

---

[1]) Dyson, Eddington u. Davidson, Transact. Roy. Soc. London (A) **220**, 291 ff.

Tafel I.

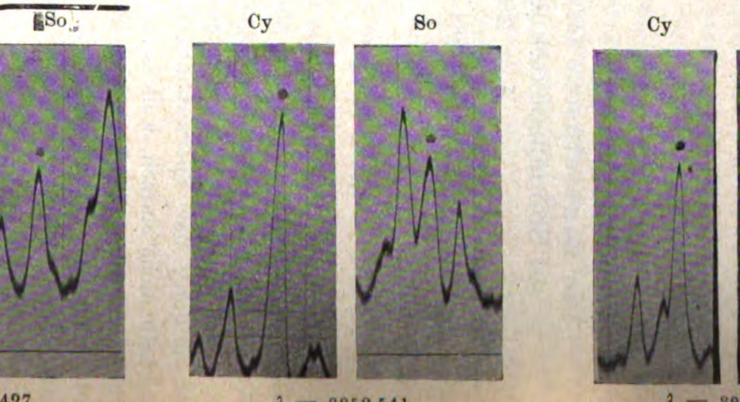


$\lambda = 3844,378$.

Cyanbande und Sonne einwandfrei. Keine einfache Linie, sondern Dublett; aber in Sonne und Bande symmetrisch.

$\lambda = 3850,300$.

Sonne unsymmetrisch an starke Metalllinie angelagert, unbrauchbar.



$\lambda = 3845,149$.

In Sonne zwei unsymmetrische Spitzen, außerdem rechts treppenförmiger Abfall. Unbrauchbare Linie.

$\lambda = 3851,427$.

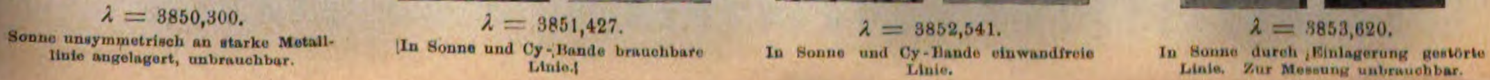
[In Sonne und Cy-Bande brauchbare Linie.]

$\lambda = 3846,8$.

Breite unaufgelöste Linie; besonders in Cy-Bande unklare Spitze. Für Messung unbrauchbar.

$\lambda = 3852,541$.

In Sonne und Cy-Bande einwandfreie Linie.



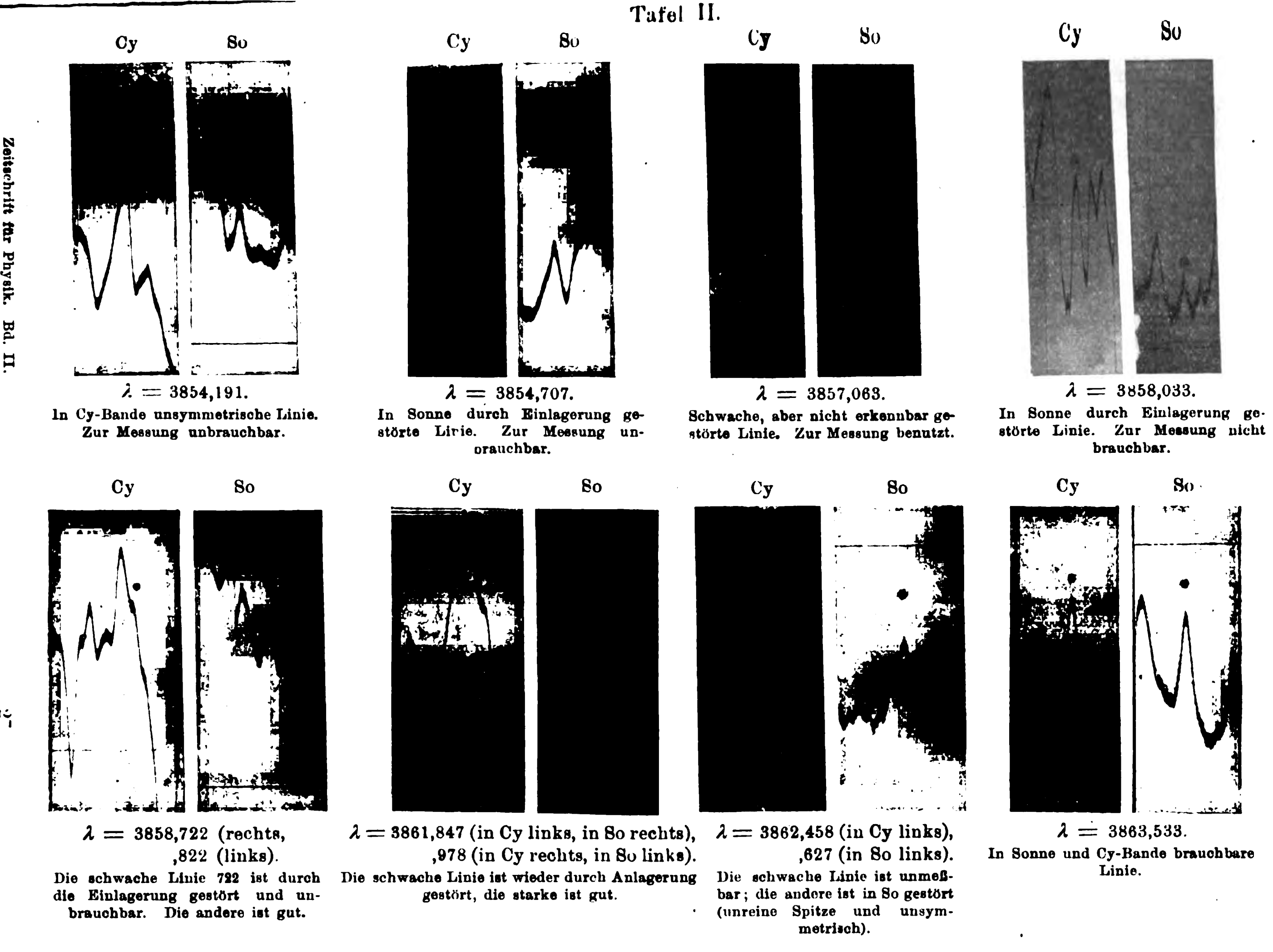
$\lambda = 3848,979$.

In Sonne und Cy-Bande einwandfreie Linie.

$\lambda = 3853,620$.

In Sonne durch Einlagerung gestörte Linie. Zur Messung unbrauchbar.

Tafel II.



$\lambda = 3854,191$.
In Cy-Bande unsymmetrische Linie. Zur Messung unbrauchbar.

$\lambda = 3854,707$.
In Sonne durch Einlagerung gestörte Linie. Zur Messung unbrauchbar.

$\lambda = 3857,063$.
Schwache, aber nicht erkennbar gestörte Linie. Zur Messung benutzt.

$\lambda = 3858,033$.
In Sonne durch Einlagerung gestörte Linie. Zur Messung nicht brauchbar.

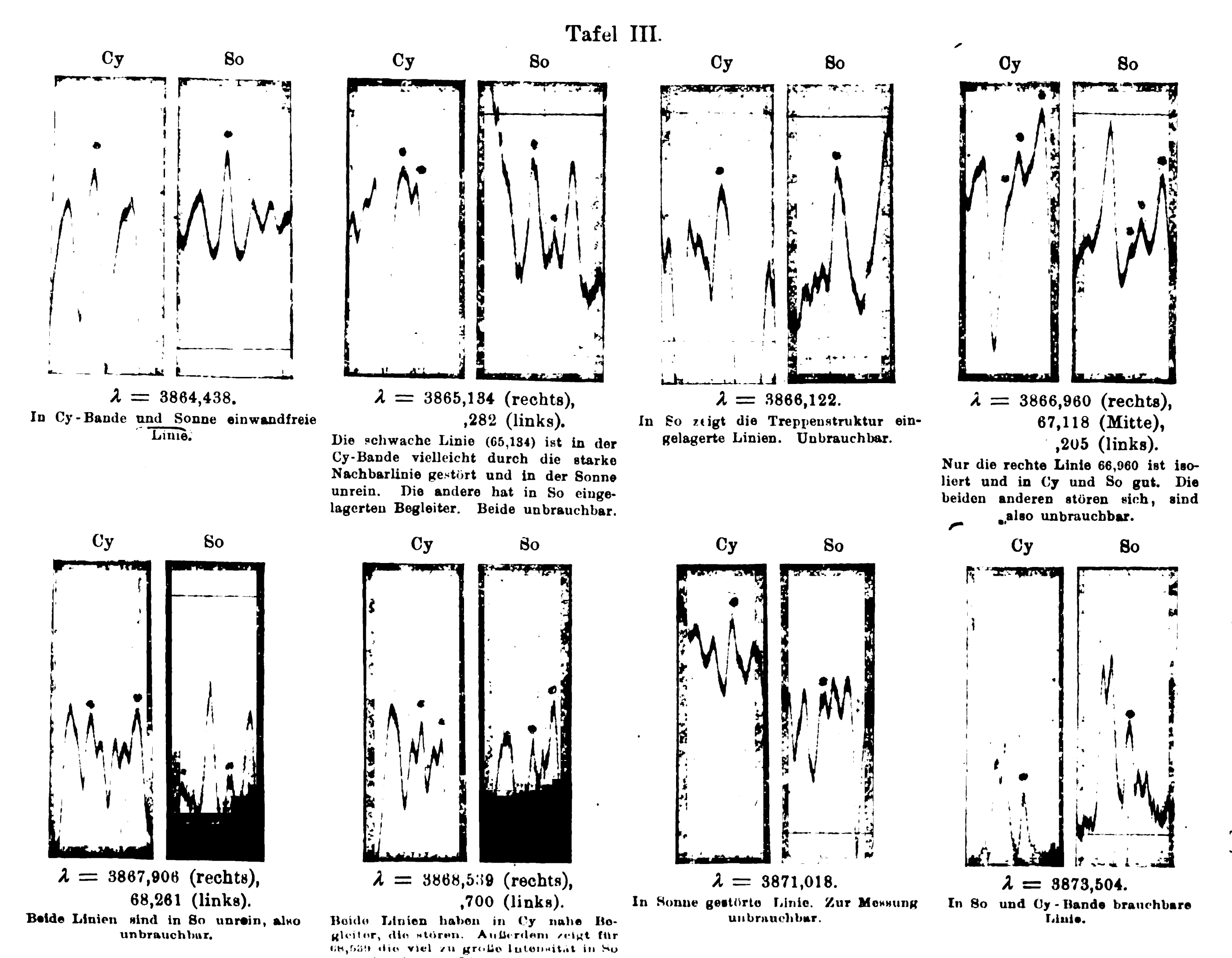
$\lambda = 3858,722$ (rechts, ,822 (links).
Die schwache Linie 722 ist durch die Einlagerung gestört und unbrauchbar. Die andere ist gut.

$\lambda = 3861,847$ (in Cy links, in So rechts), ,978 (in Cy rechts, in So links).
Die schwache Linie ist wieder durch Anlagerung gestört, die starke ist gut.

$\lambda = 3862,458$ (in Cy links), ,627 (in So links).
Die schwache Linie ist unmeßbar; die andere ist in So gestört (unreine Spitze und unsymmetrisch).

$\lambda = 3863,533$.
In Sonne und Cy-Bande brauchbare Linie.

Tafel III.



$\lambda = 3864{,}438$.
In Cy-Bande und Sonne einwandfreie Linie.

$\lambda = 3865{,}134$ (rechts),
,282 (links).
Die schwache Linie (65,134) ist in der Cy-Bande vielleicht durch die starke Nachbarlinie gestört und in der Sonne unrein. Die andere hat in So eingelagerten Begleiter. Beide unbrauchbar.

$\lambda = 3866{,}122$.
In So zeigt die Treppenstruktur eingelagerte Linien. Unbrauchbar.

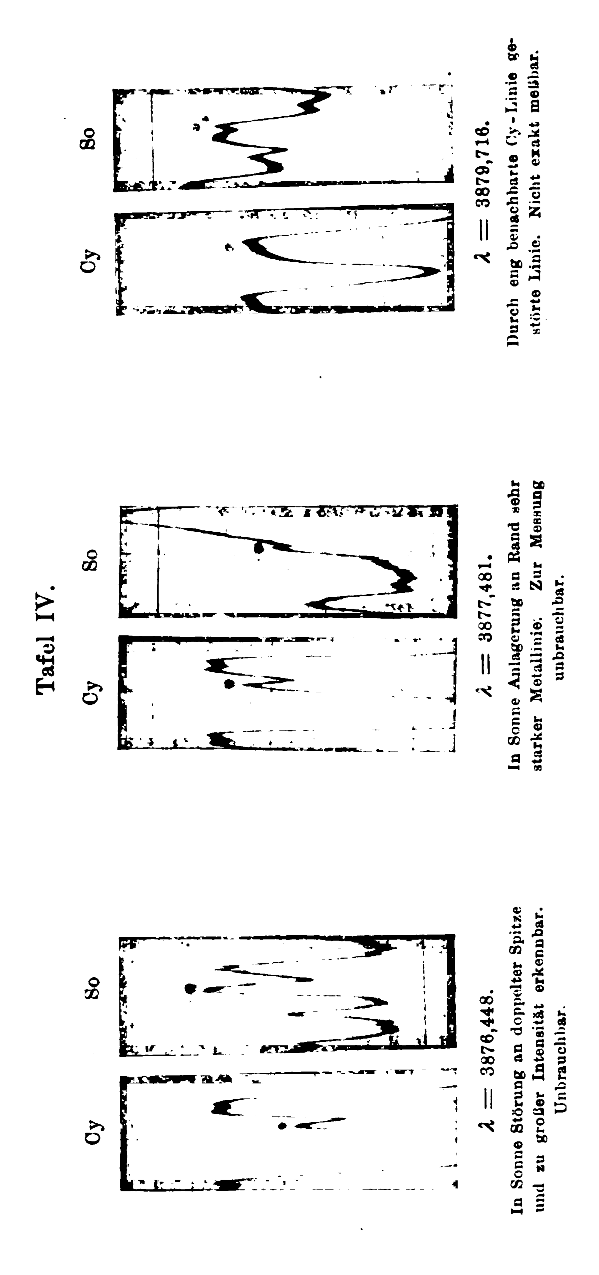
$\lambda = 3866{,}960$ (rechts),
67,118 (Mitte),
,205 (links).
Nur die rechte Linie 66,960 ist isoliert und in Cy und So gut. Die beiden anderen stören sich, sind also unbrauchbar.

$\lambda = 3867{,}906$ (rechts),
68,261 (links).
Beide Linien sind in So unrein, also unbrauchbar.

$\lambda = 3868{,}539$ (rechts),
,700 (links).
Beide Linien haben in Cy nahe Begleiter, die stören. Außerdem zeigt für 68,539 die viel zu große Intensität in So

$\lambda = 3871{,}018$.
In Sonne gestörte Linie. Zur Messung unbrauchbar.

$\lambda = 3873{,}504$.
In So und Cy-Bande brauchbare Linie.



$\lambda = 3876{,}448.$
In Sonne Störung an doppelter Spitze und zu großer Intensität erkennbar. Unbrauchbar.

$\lambda = 3877{,}481.$
In Sonne Anlagerung an Rand sehr starker Metallinie. Zur Messung unbrauchbar.

$\lambda = 3879{,}716.$
Durch eng benachbarte Cy-Linie gestörte Linie. Nicht exakt meßbar.

Nach dem Vorgang von Schwarzschild[1]) sind die auch im Sonnenspektrum auftretenden Linien der Stickstoffbande 3883 AE, sogenannte Cyanbande, als die Einflüsse 2 und 3 ausschließende zur Untersuchung des Verschiebungseffektes benutzt worden. Verschiebungen durch elektrische und Druckwirkungen sind an dieser Bande nicht beobachtet worden. Wir haben diese Unempfindlichkeit der Bandenlinien nochmals geprüft[2]) und bestätigt gefunden, so daß die Stickstoffbande in der Tat zur Untersuchung der in Rede stehenden Effekte geeignet erscheint.

Wir haben deshalb mittels eines guten Rowlandgitters in einer bereits beschriebenen Anordnung[3]) Sonnenspektrum und Cyanbandenspektrum aufgenommen und ausgemessen. Die Messungen ergaben in guter Übereinstimmung mit denen von Schwarzschild[4]) etwas größere Verschiebungen als die von St. John[5]) gefundenen nach dem roten Ende des Spektrums. Sowohl unsere wie die Verschiebungsmessungen von Schwarzschild, St. John und Evershed und Royds[6]) ergeben aber einwandfrei, daß verschiedene Linien des Cyanbandenspektrums verschiedene Verschiebungen zeigen, ein Resultat, das deswegen auffällig ist, weil die zusammengehörigen Linien einer Bande, wie es die Cyanbande ist, nicht von verschiedenen Zentren emittiert werden können und etwa verschiedene Dopplereffekte zeigen dürften.

Unsere Bemühungen sind deshalb darauf gerichtet gewesen, dieses verschiedene Verhalten der verschiedenen Linien zu erklären, und wir haben mit Hilfe mikrophotometrischer Untersuchungen der Emissionslinien der Cyanbande einerseits und der Absorptionslinien der Sonne andererseits zeigen können, daß in der Tat solche unregelmäßigen Verschiebungen durch Störungen der Linien besonders in der Sonne hervorgebracht werden können[7]). Es zeigt sich dabei, daß nur 9 von den von uns gemessenen 36 Cyanbandenlinien genügend einwandfrei sind, um zu einer Verschiebungsmessung benutzt zu werden; dann aber bleibt auch innerhalb der Messungsfehler die Verschiebung für alle diese Linien etwa gleich und entspricht bei den Messungen von uns, von Schwarzschild und von Evershed und

---

[1]) K. Schwarzschild, Berl. Ber. 1914, S. 1201 ff.
[2]) Grebe u. Bachem, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 457, 1919.
[3]) Grebe u. Bachem, l. c., S. 456.
[4]) K. Schwarzschild, l. c.
[5]) Ch. E. St. John, Astrophys. Journ. **46**, 249 ff., 1917.
[6]) Evershed u. Royds, Kodaik. Obs. Bull. **39**.
[7]) Grebe u. Bachem, ZS. f. Phys. **1**, 51 ff., 1920.

Royds mit genügender Genauigkeit dem Einsteinwert, während sie allerdings bei St. John nur etwa die Hälfte desselben ergibt.

Auf den beigegebenen Taf. I bis IV sind die sämtlichen von uns gemessenen Linien im mikrophotographischen Bild des Sonnenspektrums und des Kohlebogenspektrums reproduziert und diskutiert, woraus die Berechtigung unserer Auswahl wohl mit genügender Deutlichkeit hervorgeht. Die schon früher veröffentlichten Werte der Verschiebungen für die einwandfreien Linien [1]) sind hier nochmals zusammengestellt.

λ	Verschiebung in km pro sec				
	Grebe und Bachem	Schwarzschild	St. John	Evershed und Royds	Mittel
3873,504	0,6	0,5	—	—	(entsprechend der Linienzahl)
66,960	1,2	0,9	—	—	
64,438	0,3	0,5	0,4	0,6	
63,533	0,5	—	0,2	0,75	
61,847	0,5	0,6	—	—	
57,063	0,5	0,6	0,3	—	
52,541	0,5	0,8	0,5	—	
48,979	0,3	—	—	—	
44,378	0,6	0,5	0,2	—	
Mittel	0,56	0,63	0,32	0,67	0,54

Wir glauben daraus den Schluß ziehen zu müssen, daß die Einsteinsche Gravitationsverschiebung der Spektrallinien im Gravitationsfelde der Sonne nach Größe und Richtung vorhanden ist.

Daß die Mitbenutzung der nicht einwandfreien Spektrallinien immer zu kleine Werte für den Effekt der Gravitationsverschiebung liefert, halten wir für hinreichend dadurch erklärt, daß in allen Tabellen für die Zuordnung irdischer Emissionslinien zu den Absorptionslinien des Sonnenspektrums, die dann wieder rückwärts zur Identifizierung zusammengehöriger Linien benutzt werden, als Hauptkriterium der Zusammengehörigkeit die gleiche Lage im Spektrum benutzt worden ist, während richtig die um den Einsteinwert verschobene Lage zu benutzen wäre. Dieses falsche Auswahlprinzip bringt die durch zufällige Störungen zu stark nach Rot verschobenen Linien aus der Tabelle hinaus, während es die zu schwach verschobenen darin läßt. Wir sind der Überzeugung, daß bei der Zu-

[1]) Grebe u. Bachem, ZS. f. Phys. 1, 54, 1920.

grundelegung der Einsteinschen Gravitationsverschiebung als Grundwert der Linienzuordnung eine richtige Fehlergruppierung nach dem Zufall auch bei Mitbenutzung der gestörten Linien nach beiden Seiten auftreten muß. Die Prüfung dieser Auffassung muß weiterer Untersuchung vorbehalten bleiben.

Bei unseren Untersuchungen haben uns die Herren Professor Einstein, Geheimrat Müller, Geheimrat Küstner, Geheimrat Kayser und Dr. Freundlich weitgehende Unterstützung gewährt. Ihnen allen sei hier nochmals unser herzlichster Dank ausgesprochen.

Zeitschrift für Physik

Herausgegeben von der

Deutschen Physikalischen Gesellschaft

als Ergänzung zu ihren „Verhandlungen"

2. Band, 5. Heft **1920**

Über die Serienspektra der Elemente[1]).

Von **N. Bohr.**

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 21. Juli 1920.)

Der Gegenstand, über den ich heute nach der freundlichen Einladung des Vorstandes der Deutschen Physikalischen Gesellschaft die Ehre haben werde vorzutragen, ist sehr ausgedehnt, und es wäre ganz unmöglich, in einem einzigen Vortrage einen einigermaßen vollständigen Überblick über die wichtigsten Resultate, welche man in der Theorie der Spektra erreicht hat, zu geben. Im folgenden will ich versuchen, einige Gesichtspunkte, welche mir für eine Betrachtung des jetzigen Standes der Theorie und für die Möglichkeiten ihrer Entwickelung in der nächsten Zukunft wichtig zu sein scheinen, hervorzuheben. Leider wird die Zeit mir nicht gestatten, näher auf die Entwickelungsgeschichte der Spektraltheorien einzugehen, obgleich das in diesem Zusammenhange sehr interessant wäre; dies wird aber insofern das Verständnis des folgenden nicht stören, als die Gesichtspunkte, von welchen aus man vor wenigen Jahren eine Erklärung der Spektra zu erzielen versuchte, sich in entschiedener Weise von den Gesichtspunkten unterscheiden, auf denen die folgenden Betrachtungen beruhen sollen. Dieser Unterschied bezieht sich sowohl auf die Entwickelung unserer Vorstellungen über den Bau der Atome, als auf die Weise, in der man diese Vorstellungen bei der Erklärung der Spektra anzuwenden versucht hat. Was den ersten Punkt anbelangt, werden wir nach der Rutherfordschen Theorie annehmen, daß ein Atom aus einem positiv geladenen Kerne besteht, der von einer Anzahl von Elektronen umkreist wird; während dabei die Größe des Kernes als außerordentlich klein im Verhältnis zur Größe des ganzen Atoms angenommen wird, enthält er beinahe die ganze Masse des Atoms. Die Zeit wird es mir nicht gestatten, die Gründe, welche zur Aufstellung dieser sogenannten *Kerntheorie der Atome* geführt haben,

---

[1]) Vortrag, gehalten am 27. April 1920 in der Sitzung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Berlin.

*



und die außerordentlich starken Stützen, welche sie durch Untersuchungen innerhalb sehr verschiedener Gebiete erhalten hat, hier näher auseinanderzusetzen. Ich will nur jenes Ergebnis erwähnen, das der modernen Entwickelung der Atomtheorie ihre außerordentliche Einfachheit und ihren Reiz verleiht, nämlich die Vorstellung, daß die Anzahl der Elektronen im neutralen Atom einfach gleich ist der Zahl, welche die Stelle des betreffenden Elementes im periodischen System angibt. Diese Annahme, die zuerst von van den Broek ausgesprochen war, stellt uns sogleich vor das Programm, die Erklärung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente unter Zugrundelegung des Atommodelles auf diese Zahl, die als die „Atomnummer" bezeichnet wird, zurückzuführen. Wenn man aber eine solche Erklärung auf die klassischen, mechanischen und elektrodynamischen Gesetze zu gründen versucht, findet man, daß einer Durchführung eines solchen Programms entschiedene Hindernisse im Wege liegen. Diese Schwierigkeiten treten besonders scharf zutage, wenn wir die Spektra der Elemente betrachten. Hier sind die Schwierigkeiten so offenbar, daß es einen Mißbrauch der Zeit bedeuten würde, näher darauf einzugehen. Es ist ja klar, daß Systeme der obenerwähnten Art nach den gewöhnlichen mechanischen und elektrodynamischen Vorstellungen nicht einmal eine genügende Stabilität besitzen, damit wir die Aussendung eines aus scharfen Linien bestehenden Spektrums erwarten könnten.

Im folgenden werden wir indessen auf den Vorstellungen der sogenannten *Quantentheorie* bauen. Es wird nicht notwendig sein, besonders nicht hier in Berlin, näher darauf einzugehen, wie Plancks grundlegende Arbeiten über die Wärmestrahlung den Anstoß zur Entwickelung dieser Theorie gegeben haben, nach welcher die den Verlauf von Atomprozessen bestimmenden Gesetze ein wesentliches Element von Diskontinuität enthalten. Ich werde hier nur Plancks Hauptresultat erwähnen, das sich auf die Eigenschaften eines außerordentlich einfach beschaffenen Atomsystems, des sogenannten Planckschen „Oszillators" bezieht. Dieser besteht aus einem elektrisch geladenen Teilchen, das mit einer von der Amplitude unabhängigen Schwingungszahl harmonische Schwingungen um seine Gleichgewichtslage ausführen kann. Eine Betrachtung des statistischen Gleichgewichts einer Anzahl solcher Systeme in einem Strahlungsfeld führte Planck bekanntlich zu der Auffassung, daß die Strahlungsemission und Absorption eines solchen Oszillators nur so vor sich gehen kann, daß bei Betrachtung eines statistischen Gleichgewichts nur auf gewisse ausgezeichnete Zustände des Oszillators Rücksicht zu nehmen ist. In



diesen Zuständen ist die Energie des Systems gleich einem ganzzahligen Vielfachen eines sogenannten „Energiequantums“, das der Schwingungszahl des Oszillators proportional gefunden wurde, so daß die ausgezeichneten Energiewerte sich durch die bekannte Formel

$$E_n = nh\omega \tag{1}$$

ausdrücken lassen, wo n eine ganze Zahl, ω die Schwingungszahl des Oszillators und h eine universelle Konstante, die sogenannte Plancksche Konstante, bedeutet. Wenn wir versuchen, dieses Resultat auf die Erklärung der Spektra der Elemente anzuwenden, stoßen wir indessen auf Schwierigkeiten, weil die Bewegung der Partikelchen im Atome, seinem einfachen Bau zum Trotze, verglichen mit der Bewegung des Planckschen Oszillators im allgemeinen außerordentlich viel verwickelter ist. Wir stehen daher vor der Frage, wie das Plancksche Resultat zu verallgemeinern wäre, um eine solche Anwendung zu gestatten. Hier bieten sich sogleich verschiedene Gesichtspunkte dar; so können wir die obige Gleichung als eine gewisse Verhältnisse bei den ausgezeichneten Bewegungen eines Atomsystems kennzeichnende Bedingung ansehen und versuchen, die allgemeine Form dieser Bedingungen herzuleiten. Auf der anderen Seite kann man die Gleichung (1) auch als eine Aussage über eine Eigenschaft des Strahlungsvorganges betrachten und nach den allgemeinen Gesetzen, die diese Vorgänge beherrschen, fragen. In der Planckschen Theorie wird es als selbstverständlich angenommen, daß die Schwingungszahl der vom Oszillator emittierten und absorbierten Strahlung seiner eigenen Schwingungszahl gleich ist, eine Annahme, die wir auch schreiben können

$$\nu = \omega, \tag{2}$$

wenn wir hier und im folgenden, um scharf zwischen der Schwingungszahl der ausgesandten Strahlung und der Schwingungszahl von Partikeln in den Atomen zu unterscheiden, die erstere überall mit ν und die letztere mit ω bezeichnen wollen. Wir sehen daher, daß wir das Plancksche Resultat auch so auffassen können, daß der Oszillator Strahlung emittieren und absorbieren kann nur in sogenannten „Strahlungsquanten“ von der Größe

$$\Delta\varepsilon = h\nu. \tag{3}$$

Bekanntlich wurde Einstein von dieser Auffassung aus zu einer Theorie des photoelektrischen Effektes geführt, welche als erste Anwendung der Quantentheorie auf ein Phänomen nicht-statistischen Charakters von großer Bedeutung ist. Ich werde hier nicht näher die wohlbekannten Schwierigkeiten beleuchten, auf welche die sogenannte *Lichtquantenhypothese* bei den Interferenzphänomenen führt,



zu deren Erklärung die klassische Strahlungstheorie sich als so wunderbar geeignet erwiesen hatte. Ich werde überhaupt nicht auf die Rätsel, die mit dem Problem über die Natur der Strahlung verbunden sind, eingehen, sondern im folgenden nur zu zeigen versuchen, wie es möglich gewesen ist, rein formell eine Spektraltheorie aufzubauen, deren wesentliche Elemente als eine gleichzeitige rationelle Ausbildung beider Auffassungen des Planckschen Resultates angesehen werden dürfen.

Um die Erscheinung der Linienspektren der Elemente mittels der obenerwähnten Anschauung über den Bau der Atome erklären zu können, sind wir gezwungen, anzunehmen, daß die Strahlungsemission eines Atomsystems so stattfindet, daß man sie mit Hilfe der Vorstellungen, welche man sich bis jetzt von der Aussendung von Strahlung gemacht hat, nicht in Einzelheiten verfolgen kann; ja, daß diese Vorstellungen uns nicht einmal die Mittel bieten, die Schwingungszahl der ausgesandten Strahlung zu berechnen. Wir werden aber sehen, daß es möglich ist, die allgemeinen empirischen Gesetze für die Schwingungszahlen der Spektrallinien einfach zu erklären, wenn man annimmt, daß für jede Strahlungsemission eines Atomsystems das Naturgesetz gilt, daß während des ganzen Verlaufes des Strahlungsvorganges die Strahlung eine und dieselbe Schwingungszahl ν besitzt, die mit der ganzen ausgestrahlten Energie durch die *Frequenzbedingung*

$$h\nu = E' - E'' \tag{4}$$

verknüpft ist, wo E' und E'' die Energie des Systems vor und nach der Ausstrahlung bedeuten. Wenn wir dieses Gesetz zugrunde legen, geben uns die Spektra nicht, wie es in der gewöhnlichen Strahlungstheorie angenommen wird, eine Auskunft über die Bewegung der Partikeln im Atome, sondern nur eine Kunde über den Energieumsatz bei den verschiedenen möglichen Vorgängen der besprochenen Art, die im Atome stattfinden können. Nach dieser Auffassung legen die Spektra Zeugnis ab von der Existenz gewisser ausgezeichneter Energiewerte, welche gewissen ausgezeichneten Zuständen des Atomes entsprechen; diese Zustände werden wir im folgenden als die *stationären Zustände* des Atomes bezeichnen, weil wir annehmen, daß das Atom eine endliche Zeit in jedem dieser Zustände verbleiben kann und ihn nur verlassen kann, um in einen anderen solchen Zustand überzugehen. Ungeachtet des fundamentellen Unterschiedes zwischen dieser Auffassung und den üblichen mechanischen und elektrodynamischen Vorstellungen werden wir jedoch sehen, daß es möglich ist, die Zeugnisse, welche die Spektren ablegen, in rationeller Weise in Verbindung mit

den erwähnten Anschauungen über den Atombau auszuwerten. Es hat sich nämlich ergeben, daß, obwohl wir annehmen müssen, daß die Mechanik nicht bei einer Beschreibung der Übergänge zwischen stationären Zuständen angewandt werden kann, es doch möglich ist, eine in sich zusammenhängende Theorie dieser Zustände aufzubauen auf der Annahme, daß die Bewegung in den stationären Zuständen durch Anwendung der gewöhnlichen Mechanik beschrieben werden kann. Ferner, obgleich es unmöglich ist, den Strahlungsvorgang, mit welchem ein Übergang zwischen zwei stationären Zuständen verbunden ist, in Einzelheiten zu verfolgen mit Hilfe der gewöhnlichen elektromagnetischen Vorstellungen, nach welchen die Beschaffenheit einer von einem Atom ausgesandten Strahlung direkt von der Bewegung des Systems und von ihrer Auflösung in harmonische Komponenten bedingt ist, hat es sich nichtdestoweniger gezeigt, daß zwischen den verschiedenen Typen der möglichen Übergänge zwischen diesen Zuständen einerseits und den verschiedenen harmonischen Komponenten, in welche die Bewegung des Systems zerlegbar ist, andererseits eine weitgehende *Korrespondenz* stattfindet; und zwar so, daß die in Frage stehende Spektraltheorie gewissermaßen als eine rationelle Verallgemeinerung der Vorstellungen der gewöhnlichen Strahlungstheorie anzusehen ist.

* * *

Um die leitenden Gesichtspunkte so deutlich wie möglich hervortreten zu lassen, werde ich, bevor wir zur Betrachtung mehr komplizierter Typen von Serienspektren übergehen, zuerst das einfachste Spektrum betrachten, nämlich das *Serienspektrum des Wasserstoffs.* Bekanntlich besteht dieses Spektrum aus einer Anzahl von Linien, deren Schwingungszahlen sich mit großer Genauigkeit durch die Balmersche Formel

$$\nu = \frac{K}{n''^2} - \frac{K}{n'^2} \qquad (5)$$

ausdrücken lassen, wo K eine Konstante und n' und n'' ganze Zahlen sind. Setzen wir $n'' = 2$, und lassen wir n' die Werte 3, 4,... durchlaufen, so bekommen wir die wohlbekannte Serie von Wasserstofflinien im sichtbaren Spektrum; setzen wir $n'' = 1$ oder $n'' = 3$, so bekommen wir in gleicher Weise die im ultravioletten und im ultraroten Teile des Spektrums beobachteten Spektralserien. Wenden wir uns jetzt dem Wasserstoffatome zu, so werden wir nach den Rutherfordschen Anschauungen annehmen, daß es einfach aus einem positiv

geladenen Kerne besteht, um welchen sich ein einziges Elektron bewegt. Der Einfachheit halber werden wir die Kernmasse als unendlich im Verhältnis zur Elektronenmasse ansehen und ferner auch von den kleinen Änderungen in der Bewegung absehen, welche die von der Relativitätstheorie geforderte Veränderlichkeit der Masse des Elektrons mit seiner Geschwindigkeit bedingt. Unter diesen Annahmen wird das Elektron nach den gewöhnlichen mechanischen Vorstellungen eine geschlossene elliptische Bahn beschreiben mit dem Kerne in dem einen Brennpunkte, und die Umlaufszahl ω und die große Achse $2a$ dieser Bahn werden durch die folgenden einfachen Formeln, die den Kepler-schen Gesetzen Ausdruck geben, mit der Energie des Systems verknüpft sein:

$$\omega = \sqrt{\frac{2\,W^3}{\pi^2 e^4 m}}, \quad 2a = \frac{e^2}{W}, \tag{6}$$

wo e die Ladung und m die Masse des Elektrons ist, während W die Arbeit vorstellt, welche erforderlich ist, um das Elektron unendlich weit vom Kerne zu entfernen. Durch die Einfachheit dieser Formeln wird man angeregt, sie zu einer Erklärung des Wasserstoffspektrums heranzuziehen, was aber nicht möglich ist, solange wir unsere Betrachtungen auf der klassischen Strahlungstheorie stützen. Nach dieser Theorie kann man ja nicht einmal verstehen, daß der Wasserstoff ein aus scharfen Linien bestehendes Spektrum emittiert; denn da ω sich mit W ändert, müßten wir annehmen, daß die Schwingungszahl des ausgesandten Lichtes sich kontinuierlich bei der Ausstrahlung ändern sollte. Die Sachlage gestaltet sich aber anders, wenn wir das Problem von den oben angeführten Vorstellungen der Quantentheorie aus betrachten. Bilden wir nämlich für jede Linie das Produkt $h\nu$, indem wir beide Seiten von (5) mit h multiplizieren, so werden wir, da die rechte Seite der so entstandenen Relation sich als die Differenz zweier einfachen Ausdrücke schreiben läßt, durch einen Vergleich mit der Formel (4) zu der Annahme geführt, daß die einzelnen Linien des Spektrums bei Übergängen zwischen je zwei, einer unendlichen Reihe angehörenden, stationären Zuständen ausgesandt werden, wo die Energie in dem $n$ten Zustand bis auf eine willkürliche Konstante durch

$$E_n = -\frac{Kh}{n^2} \tag{7}$$

bestimmt ist. Das negative Zeichen ist hier gewählt, weil die Energie des Atomes am einfachsten gekennzeichnet wird durch die zum Entfernen des Elektrons erforderliche Arbeit, welche oben mit W bezeichnet wurde. Setzen wir nun in die Formeln (6) für W nach (7) einfach

Kh/n^2 ein, so bekommen wir für Umlaufszahl und große Achse in dem $n$ten stationären Zustande:

$$\omega_n = \frac{1}{n^3}\sqrt{\frac{2h^3K^3}{\pi^2 e^4 m}}, \quad 2a_n = \frac{n^2 e^2}{hK}. \tag{8}$$

Wir könnten uns nun die Aufgabe stellen, zu untersuchen, wie die durch diese Formeln beschriebenen Bewegungen sich zu den ausgezeichneten Zuständen eines Planckschen Oszillators verhalten. Wir wollen hier jedoch nicht näher auf diese Frage eingehen, deren rationelle Behandlung zu einer theoretischen Bestimmung der Konstanten K zu führen imstande ist, sondern wir wollen jetzt zeigen, wie eine solche Bestimmung durch einen einfachen Vergleich zwischen dem emittierten Spektrum und den Bewegungen in den stationären Zuständen erreicht werden kann; ein Vergleich, der uns zugleich zum obenerwähnten Korrespondenzprinzip führen wird.

Nach unserer Annahme wird jede Wasserstofflinie bei einem Übergang zwischen zwei Zuständen des Atoms ausgesandt, die verschiedenen Werten von n entsprechen und für welche, wie die Formeln (8) zeigen, die Umlaufszahl und die große Achse der Bahn ganz verschieden sein können; indem zugleich mit der Abnahme der Energie des Atomes während des Strahlungsvorganges die große Achse der Bahn des Elektrons abnimmt und seine Umlaufszahl zunimmt. Im allgemeinen ist daher die Möglichkeit ausgeschlossen, eine den gewöhnlichen Strahlungsvorstellungen entsprechende Beziehung zwischen der Umlaufszahl des Elektrons und der Schwingungszahl der Strahlung zu erhalten. Betrachten wir jedoch das Verhältnis der Umlaufszahlen von zwei stationären Zuständen, die gegebenen Werten für n' und n'' entsprechen, so sehen wir, daß dieses Verhältnis sich der Einheit nähert, wenn n' und n'' allmählich wachsen, während zu gleicher Zeit die Differenz $n' - n''$ unverändert bleibt. Es eröffnet sich uns daher eine Möglichkeit, eine Grundlage für einen Vergleich mit den Vorstellungen der üblichen Strahlungstheorie zu bekommen, wenn wir solche Übergänge betrachten, die großen Werten für n' und n'' entsprechen. Für die Schwingungszahl der Strahlung, die bei einem Übergang ausgestrahlt wird, erhalten wir nach (5)

$$\nu = \frac{K}{(n'')^2} - \frac{K}{(n')^2} = (n' - n'')K\frac{n' + n''}{(n')^2(n'')^2}. \tag{9}$$

Wenn nun die Zahlen n' und n'' groß sind im Verhältnis zu ihrer Differenz, so sehen wir, daß mit Rücksicht auf (8) dieser Ausdruck näherungsweise geschrieben werden kann:

$$\nu \sim (n' - n'')\,\omega\sqrt{\frac{2\pi^2 e^4 m}{Kh^3}}, \tag{10}$$

geladenen Kerne besteht, um welchen sich ein einziges Elektron bewegt. Der Einfachheit halber werden wir die Kernmasse als unendlich im Verhältnis zur Elektronenmasse ansehen und ferner auch von den kleinen Änderungen in der Bewegung absehen, welche die von der Relativitätstheorie geforderte Veränderlichkeit der Masse des Elektrons mit seiner Geschwindigkeit bedingt. Unter diesen Annahmen wird das Elektron nach den gewöhnlichen mechanischen Vorstellungen eine geschlossene elliptische Bahn beschreiben mit dem Kerne in dem einen Brennpunkte, und die Umlaufszahl ω und die große Achse $2a$ dieser Bahn werden durch die folgenden einfachen Formeln, die den Keplerschen Gesetzen Ausdruck geben, mit der Energie des Systems verknüpft sein:

$$\omega = \sqrt{\frac{2\,W^3}{\pi^2 e^4 m}}, \quad 2a = \frac{e^2}{W}, \tag{6}$$

wo e die Ladung und m die Masse des Elektrons ist, während W die Arbeit vorstellt, welche erforderlich ist, um das Elektron unendlich weit vom Kerne zu entfernen. Durch die Einfachheit dieser Formeln wird man angeregt, sie zu einer Erklärung des Wasserstoffspektrums heranzuziehen, was aber nicht möglich ist, solange wir unsere Betrachtungen auf der klassischen Strahlungstheorie stützen. Nach dieser Theorie kann man ja nicht einmal verstehen, daß der Wasserstoff ein aus scharfen Linien bestehendes Spektrum emittiert; denn da ω sich mit W ändert, müßten wir annehmen, daß die Schwingungszahl des ausgesandten Lichtes sich kontinuierlich bei der Ausstrahlung ändern sollte. Die Sachlage gestaltet sich aber anders, wenn wir das Problem von den oben angeführten Vorstellungen der Quantentheorie aus betrachten. Bilden wir nämlich für jede Linie das Produkt $h\nu$, indem wir beide Seiten von (5) mit h multiplizieren, so werden wir, da die rechte Seite der so entstandenen Relation sich als die Differenz zweier einfachen Ausdrücke schreiben läßt, durch einen Vergleich mit der Formel (4) zu der Annahme geführt, daß die einzelnen Linien des Spektrums bei Übergängen zwischen je zwei, einer unendlichen Reihe angehörenden, stationären Zuständen ausgesandt werden, wo die Energie in dem $n$ten Zustand bis auf eine willkürliche Konstante durch

$$E_n = -\frac{Kh}{n^2} \tag{7}$$

bestimmt ist. Das negative Zeichen ist hier gewählt, weil die Energie des Atomes am einfachsten gekennzeichnet wird durch die zum Entfernen des Elektrons erforderliche Arbeit, welche oben mit W bezeichnet wurde. Setzen wir nun in die Formeln (6) für W nach (7) einfach

Kh/n^2 ein, so bekommen wir für Umlaufszahl und große Achse in dem $n$ten stationären Zustande:

$$\omega_n = \frac{1}{n^3}\sqrt{\frac{2h^3K^3}{\pi^2 e^4 m}}, \quad 2a_n = \frac{n^2e^2}{hK}. \tag{8}$$

Wir könnten uns nun die Aufgabe stellen, zu untersuchen, wie die durch diese Formeln beschriebenen Bewegungen sich zu den ausgezeichneten Zuständen eines Planckschen Oszillators verhalten. Wir wollen hier jedoch nicht näher auf diese Frage eingehen, deren rationelle Behandlung zu einer theoretischen Bestimmung der Konstanten K zu führen imstande ist, sondern wir wollen jetzt zeigen, wie eine solche Bestimmung durch einen einfachen Vergleich zwischen dem emittierten Spektrum und den Bewegungen in den stationären Zuständen erreicht werden kann; ein Vergleich, der uns zugleich zum obenerwähnten Korrespondenzprinzip führen wird.

Nach unserer Annahme wird jede Wasserstofflinie bei einem Übergang zwischen zwei Zuständen des Atoms ausgesandt, die verschiedenen Werten von n entsprechen und für welche, wie die Formeln (8) zeigen, die Umlaufszahl und die große Achse der Bahn ganz verschieden sein können; indem zugleich mit der Abnahme der Energie des Atomes während des Strahlungsvorganges die große Achse der Bahn des Elektrons abnimmt und seine Umlaufszahl zunimmt. Im allgemeinen ist daher die Möglichkeit ausgeschlossen, eine den gewöhnlichen Strahlungsvorstellungen entsprechende Beziehung zwischen der Umlaufszahl des Elektrons und der Schwingungszahl der Strahlung zu erhalten. Betrachten wir jedoch das Verhältnis der Umlaufszahlen von zwei stationären Zuständen, die gegebenen Werten für n' und n'' entsprechen, so sehen wir, daß dieses Verhältnis sich der Einheit nähert, wenn n' und n'' allmählich wachsen, während zu gleicher Zeit die Differenz $n' - n''$ unverändert bleibt. Es eröffnet sich uns daher eine Möglichkeit, eine Grundlage für einen Vergleich mit den Vorstellungen der üblichen Strahlungstheorie zu bekommen, wenn wir solche Übergänge betrachten, die großen Werten für n' und n'' entsprechen. Für die Schwingungszahl der Strahlung, die bei einem Übergang ausgestrahlt wird, erhalten wir nach (5)

$$\nu = \frac{K}{(n'')^2} - \frac{K}{(n')^2} = (n' - n'')K\frac{n' + n''}{(n')^2(n'')^2}. \tag{9}$$

Wenn nun die Zahlen n' und n'' groß sind im Verhältnis zu ihrer Differenz, so sehen wir, daß mit Rücksicht auf (8) dieser Ausdruck näherungsweise geschrieben werden kann:

$$\nu \sim (n' - n'')\,\omega\sqrt{\frac{2\pi^2e^4m}{Kh^3}}, \tag{10}$$

wo ω die Umlaufszahl in dem einen oder anderen der beiden Zustände bedeutet. Weil $n' - n''$ eine ganze Zahl ist, sehen wir, daß der erste Teil dieses Ausdruckes, d. h. $(n' - n'')\,\omega$ mit der Schwingungszahl einer der harmonischen Komponenten, in welche die elliptische Bewegung zerlegbar ist, zusammenfällt. Bekanntlich kann nämlich für jede periodische Bewegung mit der Periodenzahl ω die Verschiebung ξ der Partikeln des Systems in einer vorgegebenen Richtung des Raumes durch eine trigonometrische Reihe von der Form

$$\xi = \Sigma\, C_\tau \cos 2\,\pi\,(\tau\,\omega\,t + c_\tau) \tag{11}$$

als Funktion der Zeit dargestellt werden, wo die Summation über alle positiven ganzzahligen Werte von τ zu erstrecken ist.

Wir sehen also, daß die Schwingungszahl der Strahlung, die ausgesandt wird bei einem Übergang zwischen zwei stationären Zuständen, bei denen die Zahlen n' und n'' groß sind im Verhältnis zu ihrer Differenz, mit der Schwingungszahl einer der Komponenten der Strahlung, die auf Grund der Bewegung des Atoms in diesen Zuständen nach den üblichen Strahlungsvorstellungen erwartet werden sollte, zusammenfallen wird, wenn der letzte Faktor auf der rechten Seite der Formel (10) gleich 1 ist. Diese Bedingung, die identisch ist mit der Bedingung

$$K = \frac{2\,\pi^2\,e^4\,m}{h^3}, \tag{12}$$

erweist sich nun tatsächlich als erfüllt, wenn man für K den aus Messungen des Wasserstoffspektrums gefundenen Wert einsetzt und für e, m und h die durch direkte Versuche für diese Größen bestimmten Werte benutzt. Durch diese Übereinstimmung haben wir offenbar eine *Verbindung zwischen dem Spektrum und dem Atommodelle des Wasserstoffs* erhalten, die so innig ist, wie man es nur hoffen konnte, wenn man sich den grundsätzlichen Unterschied zwischen den Vorstellungen der Quantentheorie und der üblichen Strahlentheorie vor Augen hält.

Wollen wir nun den Zusammenhang, den wir zwischen den nach der Quantentheorie und den nach den Voraussetzungen der üblichen Strahlungstheorie zu erwartenden Spektren in dem Gebiet, wo die stationären Zustände nur wenig voneinander abweichen, nachgewiesen haben, näher betrachten. Wie gezeigt, stimmen in diesem Gebiete die nach beiden Methoden berechneten Schwingungszahlen der Spektrallinien überein; wir dürfen aber nicht vergessen, daß der Mechanismus der Ausstrahlung in den beiden Fällen so verschieden wie nur denkbar ist. Während die verschiedenen Komponenten der vom Atome ausgesandten Strahlung, welche den verschiedenen harmonischen

Schwingungskomponenten der Bewegung entsprechen, nach der üblichen Strahlungstheorie zu einer und derselben Zeit ausgestrahlt werden, und zwar in einem relativen Intensitätsverhältnisse, das direkt durch das Verhältnis der Amplituden dieser Schwingungen bedingt ist, gestaltet sich die Sache nach der Auffassung der Quantentheorie vollständig anders. Nach der letzteren werden die verschiedenen Spektrallinien bei ganz verschiedenen Vorgängen ausgestrahlt, welche in Übergängen von einem stationären Zustande nach verschiedenen naheliegenden stationären Zuständen bestehen, in solcher Weise, daß die Strahlung, welche dem τten „Obertone" entspricht, bei einem Übergange, für den $n' - n'' = \tau$ ist, ausgesandt wird. Die relative Intensität, mit der die einzelnen Linien ausgestrahlt werden, hängt somit von der relativen Wahrscheinlichkeit für das Stattfinden der verschiedenen Übergänge ab. Wenn wir nun nach einer tieferen Bedeutung der nachgewiesenen Korrespondenz fragen, werden wir naturgemäß erstens dazu geführt, zu erwarten, daß die Korrespondenz nicht nur in einer Übereinstimmung der nach den beiden Methoden bestimmten Schwingungszahlen der Spektrallinien bestehen wird, sondern auch für ihre *Intensitäten* Geltung haben wird; eine Erwartung, die damit gleichbedeutend ist, daß in dem betreffenden Gebiet die relative *Wahrscheinlichkeit* eines bestimmten Übergangs zwischen zwei stationären Zuständen in leicht anzugebender Weise mit der Amplitude der entsprechenden harmonischen Komponente der Bewegung verknüpft ist.

Eine weitere Betrachtung führt uns nun dazu, in diesem eigentümlichen Zusammenhange ein *allgemeines Gesetz für das Zustandekommen der Übergänge zwischen stationären Zuständen* zu erblicken, und zwar in solcher Weise, daß man annehmen darf, daß die Möglichkeit eines Überganges zwischen zwei gegebenen stationären Zuständen mit der Anwesenheit einer gewissen harmonischen Komponente in der Bewegung des Systems verknüpft ist. Wegen der Tatsache, daß der Zahlenwert der Amplitude dieser Komponente in den zwei in Betracht kommenden stationären Zuständen ganz verschieden sein kann, wenn die Zahlen n' und n'' nicht groß im Verhältnis zu ihrer Differenz sind, müssen wir jedoch darauf vorbereitet sein, daß der exakte Zusammenhang zwischen der Wahrscheinlichkeit eines Überganges und der Amplitude der entsprechenden harmonischen Schwingungskomponente in der Bewegung sich im allgemeinen verwickelt gestalten wird, ebenso wie die Verbindung zwischen der Schwingungszahl der Strahlung und derjenigen der betreffenden Komponente. Von diesem Gesichtspunkte aus werden wir z. B. dazu geführt, in der grünen Linie H_β des Wasserstoffspektrums, die einem Übergang vom vierten nach dem



zweiten Zustande entspricht, in gewisser Weise eine „Oktave“ der roten Linie H_α, der ein Übergang von dem dritten nach dem zweiten Zustand entspricht, zu erblicken, wenn auch die Schwingungszahl der ersteren keineswegs doppelt so groß ist wie die der letzteren. Wir dürfen nämlich den Vorgang, der das Auftreten der erwähnten Linie bewirkt, als bedingt betrachten durch die Anwesenheit einer harmonischen Schwingung in der Bewegung des Atoms, die sich wie eine Oktave zu derjenigen Schwingung verhält, von welcher die Möglichkeit eines Vorganges, der zur Aussendung von H_α führt, bedingt ist.

Bevor wir zur Betrachtung anderer Spektra übergehen, wo wir reiche Anwendungen für den erwähnten Gesichtspunkt finden werden, will ich noch kurz eine interessante Anwendung auf die Theorie des Planckschen Oszillators erwähnen. Berechnen wir aus (1) und (4) die Schwingungszahl, die einem Übergange zwischen zwei ausgezeichneten Zuständen eines solchen Oszillators entsprechen würde, so finden wir

$$\nu = (n' - n'')\,\omega, \tag{13}$$

wo n' und n'' die Zahlen sind, durch welche die bezüglichen Zustände gekennzeichnet werden. Da nun, wie schon erwähnt, es eine wesentliche Annahme der Planckschen Theorie war, daß die vom Oszillator emittierte und absorbierte Strahlung immer gleich ω ist, so sehen wir, daß diese Annahme der Behauptung äquivalent ist, daß beim Oszillator im Gegensatz zum Wasserstoffatom nur Übergänge zwischen zwei aufeinander folgenden stationären Zuständen möglich sind. Nach dem oben entwickelten Gesichtspunkte war dies aber gerade zu erwarten, da wir danach annehmen müssen, daß der in Frage stehende Unterschied zwischen dem Oszillator und dem Wasserstoffatom davon herrührt, daß die Bewegung des ersteren, im Gegensatz zum letzteren, einen rein harmonischen Charakter besitzt. Wir sehen also, daß es formell möglich ist, eine Strahlungstheorie aufzubauen, wo das Wasserstoffspektrum und das einfache Spektrum eines Planckschen Oszillators sich vollständig analog verhalten. Freilich läßt sich aber diese Theorie nur für ein System von einem so einfachen Charakter wie den Oszillator durch eine und dieselbe Bedingung formulieren, während in dem allgemeinen Falle diese Bedingung sich in zwei spaltet; die eine betreffend die Festsetzung der Bewegung in den stationären Zuständen, die andere betreffend die Frequenz der bei einem Übergange zwischen diesen Zuständen ausgesandten Strahlung.

* * *

Gehen wir jetzt zur Betrachtung der *Serienspektra der Elemente höherer Atomnummern* über, so zeigen sie einen mehr verwickelten Bau als das Wasserstoffspektrum. Bekanntlich hat man jedoch für die Spektra vieler Elemente einfache Gesetze gefunden, die eine bemerkenswerte Analogie mit der Balmerschen Formel für das Wasserstoffspektrum zeigen. Nach Rydberg und Ritz können die Schwingungszahlen für die Serienspektra dieser Elemente durch eine Formel vom Typus

$$\nu = f_{k''}(n'') - f_{k'}(n') \tag{14}$$

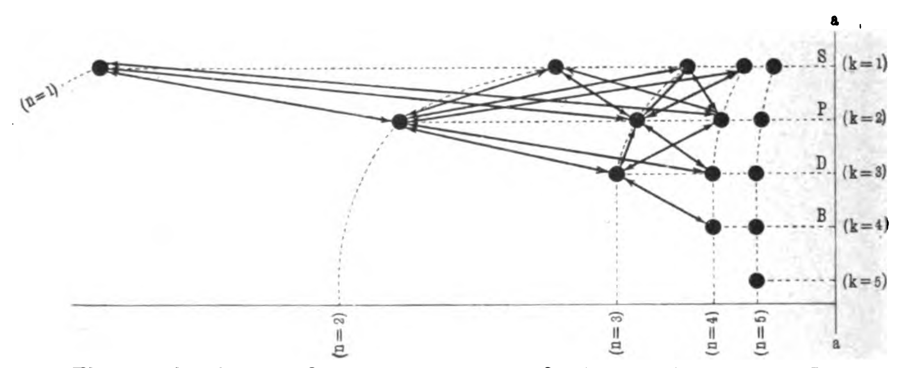
ausgedrückt werden, wo n' und n'' zwei ganze Zahlen sind und $f_{k'}$ und $f_{k''}$ zwei Funktionen bedeuten, und zwar innerhalb einer Reihe von gewissen für das bezügliche Element charakteristischen Funktionen, die in einfacher Weise mit n variieren und insbesondere für große Werte von n gegen 0 konvergieren. Die verschiedenen Serien von Linien werden durch diese Formel dargestellt, wenn man das erste Glied $f_{k''}(n'')$ auf der rechten Seite konstant hält und in der Funktion $f_{k'}(n')$ im zweiten Gliede eine Reihe von wachsenden aufeinander folgenden ganzen Zahlen für n' einsetzt. Nach dem sogenannten Ritzschen *Kombinationsprinzip* bekommt man das vollständige Spektrum, wenn man in der Formel (14) für $f_{k'}(n')$ und für $f_{k''}(n'')$ jede Kombination von zwei Werten aus der Gesamtheit aller Größen $f_k(n)$ nimmt.

Die Tatsache, daß die Schwingungszahl jeder Linie des Spektrums als die Differenz von zwei einfachen, von ganzen Zahlen abhängigen Ausdrücken geschrieben werden kann, führt nun nach unserer Auffassung über den Strahlungsvorgang direkt zu der Annahme, daß die mit h multiplizierten Glieder auf der rechten Seite einfach der Energie in den verschiedenen stationären Zuständen des Atoms gleichgesetzt werden können. Der Umstand aber, daß in den Spektra der anderen Elemente, im Gegensatz zum Wasserstoffspektrum, nicht eine einzige Funktion, sondern eine Anzahl verschiedener Funktionen von n auftritt, zwingt uns, für die Atome dieser Elemente die Existenz nicht einer einzigen Reihe, sondern einer Anzahl von Reihen stationärer Zustände anzunehmen, für welche die Energie im $n$ten Zustand der $k$ten Reihe bis auf eine willkürliche Konstante durch

$$E_k(n) = -h \cdot f_k(n) \tag{15}$$

gegeben wird. Diese verwickeltere Beschaffenheit der Gesamtheit der stationären Zustände der Atome von Elementen mit höherer Atomnummer ist es nun gerade, was wir erwarten mußten nach dem Zusammenhange zwischen den nach der Quantentheorie berechneten Spektren und der Zerlegung der Bewegungen des Atoms in harmonische

Schwingungen. Von diesem Gesichtspunkte aus können wir nämlich, wie wir im vorhergehenden gesehen haben, den einfachen Charakter der Gesamtheit der stationären Zustände des Wasserstoffatoms als am innigsten verknüpft mit dem einfachen periodischen Charakter der Bewegung dieses Atoms ansehen. Was die anderen Elemente betrifft, wo das neutrale Atom mehr als ein Elektron enthält, finden wir viel verwickeltere Bewegungen und einen mehr verwickelten Charakter ihrer Auflösung in harmonische Schwingungen, und wir müssen daher auch eine verwickeltere Gesamtheit von stationären Zuständen erwarten, um eine entsprechende Beziehung zwischen den Bewegungen des Atoms und dem durch die Frequenzbedingung bestimmten Spektrum zu erhalten. Im folgenden werden wir auch sehen, wie es möglich ist, diese Korrespondenz im einzelnen zu verfolgen, und wie wir auf diesem Wege zu einer unmittelbaren Aufklärung der Dunkelheit gelangen, die bei der Anwendung des Kombinationsprinzips geherrscht hat, wegen der scheinbaren Launenhaftigkeit des Auftretens der nach diesem Prinzipe vorausgesagten Linien.



Theoretisches Schema des Zustandekommens des Serienspektrums von Natrium.

In der Figur ist eine Übersicht über die stationären Zustände, welche auf dem besprochenen Wege für das Natriumatom bestimmt werden können, dargestellt. Die Zustände sind gekennzeichnet durch schwarze Punkte, welche so gezeichnet sind, daß ihr Abstand von der vertikalen Linie *aa* dem numerischen Werte der ihnen zukommenden Energie proportional ist. Die in der Figur eingezeichneten Pfeile bezeichnen weiter die Übergänge, die der Aussendung derjenigen Spektrallinien des Natriumspektrums entsprechen, die unter gewöhnlichen Anregungsbedingungen auftreten. Die Art, wie hier die Zustände in horizontalen Reihen angeordnet sind, entspricht dabei ganz der üblichen Anordnung der sogenannten „Spektralterme" in den spektroskopischen

Tabellen. So entsprechen die Zustände in der ersten mit S bezeichneten Horizontalreihe dem variablen Gliede in dem Ausdruck für die sogenannte „scharfe Nebenserie“, die bei Übergängen von diesen Zuständen nach dem ersten Zustand in der zweiten Zeile ausgestrahlt wird. Die mit P bezeichneten Zustände entsprechen dem variablen Gliede in der sogenannten „Hauptserie“ (Prinzipalserie), die mit Übergängen von diesen Zuständen nach dem ersten Zustande der ersten mit S bezeichneten Zeile verknüpft ist. Endlich entsprechen die D-Zustände dem variablen Gliede in der „diffusen Nebenserie“, die ebenso wie die scharfe Nebenserie bei Übergängen nach dem ersten Zustande in der zweiten Zeile ausgestrahlt wird, während die B-Zustände dem variablen Gliede in der sogenannten Bergmann-Serie entsprechen, welche mit Übergängen nach dem ersten Zustande der dritten Zeile verknüpft ist. Die Art, wie die verschiedenen Reihen im Verhältnis zueinander angeordnet sind, soll zur Illustration der mehr detaillierten Theorie, auf die wir später eingehen wollen, dienen. Die erwähnte scheinbare Launenhaftigkeit des Kombinationsprinzips besteht in dem von uns betrachteten Falle darin, daß unter gewöhnlichen Anregungsbedingungen nicht alle Linien, die zu denkbar möglichen Kombinationen der Termen des Natriumspektrums gehören, auftreten, sondern nur solche, die in der Figur durch Pfeile angedeutet sind.

Die allgemeine Frage nach der Festlegung der stationären Zustände für ein Atom, das mehrere Elektronen enthält, bietet Schwierigkeiten tiefgehenden Charakters dar, die von ihrer vollständigen Lösung vielleicht noch weit entfernt sind. Es ist jedoch möglich, unmittelbar Einsicht in die an der Aussendung der Serienspektra beteiligten stationären Zustände zu erhalten, wenn man die empirisch aufgedeckten Gesetzmäßigkeiten für die Spektraltermen heranzieht. Nach dem bekannten von Rydberg gefundenen Gesetz sind für die von den Elementen unter gewöhnlichen Anregungsbedingungen ausgesandten Serienspektra die in der Formel (14) auftretenden Funktionen $f_k(n)$ in der Form

$$f_k(n) = \frac{K}{n^2} \varphi_k(n) \tag{16}$$

zu schreiben, wo $\varphi_k(n)$ eine Funktion bedeutet, die für große Werte von n nach 1 konvergiert, während K die gleiche Konstante ist, die in der Formel (5) für das Wasserstoffspektrum auftritt. Dieses Resultat muß nämlich offenbar so gedeutet werden, daß das Atom in den betreffenden stationären Zuständen neutral ist, und daß eines von den Elektronen sich um den Kern in einer Bahn bewegt, deren

Dimensionen im Verhältnis zum Abstande der anderen Elektronen vom Kerne groß sind. Wir sehen ja, daß in diesem Falle die elektrische Kraft, die auf das äußere Elektron einwirkt, und die von dem Kerne und den inneren Elektronen herrührt, in erster Annäherung dieselbe sein wird wie diejenige, welche auf das Elektron im Wasserstoffatom einwirkt, und die Annäherung wird um so besser sein, je größer die Bahn ist.

Wegen der beschränkten Zeit werde ich hier nicht näher darauf eingehen, wie diese Erklärung des allgemeinen Auftretens der Rydbergschen Konstante in den von den Elementen unter gewöhnlichen Umständen ausgesandten Serienspektren, den sogenannten „Bogenspektren", in überzeugender Weise gestützt wird durch die Untersuchung der sogenannten „Funkenspektren", welche die Elemente bei besonders starken elektrischen Entladungen aussenden, und welche nicht von neutralen, sondern von ionisierten Atomen herrühren. Im Hinblick auf die folgenden Betrachtungen werde ich jedoch kurz andeuten, wie nicht nur die Grundvorstellungen der Theorie, sondern auch die Annahme, daß in den den Spektren entsprechenden stationären Zuständen ein Elektron sich in einer Bahn um die anderen herum bewegt, durch die Untersuchungen über selektive Absorption und über die Anregung von Spektrallinien durch Bombardement der Atome mit Elektronen in sehr interessanter Weise gestützt wird.

Ebenso wie wir angenommen haben, daß jede Emission von Strahlung bei einem Übergang von einem stationären Zustand höheren nach einem solchen geringeren Energieinhaltes stattfindet, müssen wir uns vorstellen, daß jede *Absorption von Strahlung* seitens des Atoms mit einem solchen Übergang in entgegengesetzter Richtung verknüpft ist. Damit ein Element Licht, das einer gegebenen Linie seines Serienspektrums entspricht, absorbieren kann, ist es also erforderlich, daß Atome des betreffenden Elementes sich in demjenigen der beiden zur Linie gehörigen stationären Zustande befinden, der die geringere Energie besitzt. Betrachten wir nun ein Element, dessen Atome in gasförmiger Phase sich nicht zu Molekülen zusammenschließen, so müssen wir annehmen, daß in dieser Aggregatform unter gewöhnlichen Umständen beinahe alle Atome sich in demjenigen stationären Zustande befinden, in welchem der Energiewert der kleinst mögliche ist, und welchen wir als den *normalen Zustand* bezeichnen wollen. Wir müssen daher erwarten, daß das Absorptionsspektrum eines einatomigen Gases nur diejenigen Linien des Serienspektrums des betreffenden Elementes enthält, deren Emission Übergängen nach dem normalen Zustande entspricht. Dies wird nun vollkommen bei den Spektren

der Alkalimetalle bestätigt, indem z. B. Natriumdampf im Absorptionsspektrum bekanntlich nur die der Hauptserie entsprechenden Linien aufweist, welche Serie, wie bei der Beschreibung unserer Figur erwähnt wurde, eben Übergängen nach dem Zustande kleinster Energie entspricht. Eine weitere Stütze für die erwähnten Vorstellungen über den Absorptionsvorgang bekommen wir von Versuchen über die sogenannte *Resonanzstrahlung.* Wie zuerst von Wood gezeigt wurde, bekommt Natriumdampf, wenn er mit Licht, dessen Frequenz dem ersten Gliede der Hauptserie — der bekannten gelben Linie — entspricht, bestrahlt wird, die Fähigkeit, wieder eine Strahlung auszusenden, die einfach nur aus dem Lichte dieser Linie besteht. Nach unseren Vorstellungen wird dieses Phänomen dadurch erklärt, daß das Natriumatom durch die Bestrahlung aus dem normalen Zustande in den ersten Zustand in der zweiten Zeile übergeführt wird; und der Umstand, daß in den Versuchen die Resonanzstrahlung nicht denselben Polarisationsgrad wie das einfallende Licht aufweist, steht in ausgezeichneter Übereinstimmung mit unserer Annahme, daß die Strahlung des bestrahlten Dampfes nicht von einer Resonanz im Sinne der üblichen Strahlungstheorie herrührt, sondern von einem Prozesse, dessen Verlauf nicht unmittelbar von dem bei der Bestrahlung hervorgerufenen Vorgang abhängt. Das Phänomen der Resonanzstrahlung der gelben Natriumlinie ist jedoch nicht so ganz einfach, wie bis jetzt angedeutet, denn bekanntlich besteht diese Linie sowie die anderen Linien des Natriumspektrums aus zwei naheliegenden Komponenten. In der gewöhnlichen Darstellungsweise der Spektra durch Spektralterme wird diesem Umstande dadurch Ausdruck gegeben, daß die Terme, die dem variablen Gliede der Hauptserie entsprechen, nicht einfach sind, sondern durch je zwei ein wenig voneinander verschiedene Zahlen vertreten werden. Nach unseren Vorstellungen über das Entstehen des Natriumspektrums bedeutet dies, daß die stationären Zustände, die der zweiten Zeile in der Figur entsprechen und die mit P bezeichnet sind — im Gegensatz zu den Zuständen S der ersten Zeile — nicht einfach sind, sondern daß jeder Stelle dieser Zeile zwei stationäre Zustände zuzuordnen sind, deren Energiewerte aber nur so wenig voneinander abweichen, daß sie bei dem angenommenen Maßstab in der Figur nicht durch getrennte Punkte veranschaulicht werden können. Die Emission (und Absorption) der zwei Komponenten der gelben Linie sind daher mit zwei verschiedenen Prozessen verbunden, was auch schön in den weiteren Versuchen von Wood und Dunoyer zutage tritt, indem diese Verfasser zeigen konnten, daß, wenn Natriumdampf nur mit dem Lichte der einen der



beiden Komponenten der gelben Linie bestrahlt wird, die Resonanzstrahlung, wenigstens bei niedrigem Druck, nur aus dem Lichte derselben Komponente bestehen wird, entsprechend einer Rückkehr nach dem normalen Zustande von jenem der beiden naheliegenden Zustände, in welchen das Atom bei der Bestrahlung übergeführt war. Diese Versuche sind später von Strutt fortgesetzt und auf Bestrahlung mit Licht, das der zweiten Linie in der Hauptserie entspricht, ausgedehnt worden. Strutt fand vorerst, daß bei Bestrahlung mit dieser Linie die Resonanzstrahlung, anscheinend nur zum geringeren Teil, aus Licht derselben Schwingungszahl wie die auffallende Linie bestand, zum größten Teil aber aus Licht, das der gelben Linie entspricht. Dieses Resultat, das nach den üblichen Vorstellungen über Resonanz sehr überraschend vorkommen muß, da, wie Strutt hervorhebt, kein rationelles Verhältnis zwischen den Schwingungszahlen der ersten und der zweiten Linie der Hauptserie besteht, ist indessen nach unserer Anschauung leicht zu erklären. Wenn das Atom in den zweiten Zustand der zweiten Zeile übergeführt ist, so sind, wie aus der Figur zu sehen ist, außer der Rückkehr in den normalen Zustand noch zwei andere mit Strahlung verbundene Übergänge möglich, nämlich die Übergänge zum zweiten Zustand der ersten Zeile und zum ersten Zustand der dritten Zeile. Wie es die Versuche wahrscheinlich machen, müssen wir nun annehmen, daß der zweitgenannte von diesen drei Übergängen, der der Aussendung einer ultraroten Linie entspricht, welche bei der gegebenen Versuchsanordnung nicht beobachtet werden konnte, der wahrscheinlichste ist; eine Annahme, für welche wir auch später aus theoretischen Betrachtungen Gründe angeben werden. Wenn nun aber das Atom in den zweiten Zustand der ersten Zeile gekommen ist, gibt es nur einen möglichen Übergang, der gleichfalls mit der Aussendung einer ultraroten Linie verbunden ist, nämlich den nach dem ersten Zustande in der zweiten Zeile, und von diesem Zustand aus wird bei dem darauffolgenden Übergang nach dem normalen Zustande die gelbe Linie ausgesandt. In schönster Übereinstimmung mit diesem Schema fand Strutt weiter ein anderes gleichfalls überraschendes Resultat, nämlich daß das gelbe Resonanzlicht, das auf die erwähnte Weise hervorgerufen wurde, aus beiden Komponenten der ersten Linie der Hauptserie zu bestehen schien, selbst wenn die Bestrahlung des Dampfes mit Licht, das nur der einen Komponente der zweiten Linie der Hauptserie entsprach, vorgenommen wurde. Dies ist es nun gerade, was wir erwarten mußten, weil das Atom, wenn es auf seiner Rückkehr nach dem normalen Zustand in einem Zustand der ersten Zeile (in welcher, wie erwähnt,

alle Zustände einfach sind) angelangt ist, jede Möglichkeit verloren hat, später eine Andeutung davon zu zeigen, von welchem der beiden Zustände, die der zweiten Stelle in der zweiten Zeile entsprechen, es ursprünglich gekommen ist.

Während alle diese Folgerungen einfach aus dem Schema, das der formellen Erklärung der Spektren zugrunde liegt, hergeleitet werden konnten, bekommt man durch die Tatsache, daß Natriumdampf, außer der den Linien der Hauptserie entsprechenden Absorption, eine *selektive Absorption in einem kontinuierlichen Spektralgebiete*, das an der Grenze dieser Linienserie anfängt und sich weiter ins Ultraviolett fortsetzt, aufweist, eine schlagende Bestätigung für die weitere Annahme, daß es sich bei der Absorption der Linien der Natriumhauptserie um eine Reihe von Übergängen handelt, für welche in dem Endzustand des Atoms eines von den Elektronen in immer größeren Bahnen sich um den Kern und die anderen Elektronen herumbewegt. Man muß sich nämlich vorstellen, daß diese Absorption Übergängen vom normalen Zustande nach solchen Zuständen entspricht, in denen das äußere Elektron imstande ist, sich unendlich weit vom Kerne zu entfernen. Ein solcher Vorgang zeigt also eine vollständige Analogie mit dem *photoelektrischen Effekte*, der bei der Bestrahlung einer Metallplatte mit Licht auftritt, und bei dem man bekanntlich beliebige Geschwindigkeiten der ausgesandten Elektronen bekommen kann, wenn man nur das Metall mit Licht einer passend gewählten Schwingungszahl bestrahlt, die doch immer über einer gewissen vom Metall abhängigen Grenze liegen muß, welche nach der Einsteinschen Theorie in einfacher Weise mit der Energie, die notwendig ist, um ein Elektron aus dem Metall in den umgebenden Raum zu bringen, verknüpft ist.

Die allgemeine oben behandelte Vorstellung über das Zustandekommen der Emissions- und Absorptionsspektren wird ferner in äußerst interessanter Weise bestätigt durch Versuche über *Anregung von Spektrallinien und Ionisation durch Elektronenstoß*. Der Anlaß zum entscheidenden Fortschritt auf diesem Gebiete wurde durch die bekannten Versuche von Franck und Hertz gegeben. Diese Forscher erreichten ihre ersten bedeutsamen Resultate bei ihren Versuchen mit Quecksilberdampf, welcher ganz besondere Eigenschaften besitzt, die solche Versuche sehr erleichtern. Wegen der großen Wichtigkeit der Resultate sind aber diese Versuche von den genannten Verfassern selbst wie auch von anderen Physikern ausgedehnt worden auf die meisten Gase und Metalle in Dampfform. Mit Hilfe der Figur werde ich kurz die Resultate für den Fall, daß wir mit Natriumdampf zu tun haben, illustrieren. Es wurde gefunden, daß die Elektronen beim Anprallen



an die Atome mit unveränderter Geschwindigkeit zurückgeworfen wurden, wenn ihre Geschwindigkeit einer kinetischen Energie entsprach, die kleiner war als diejenige, welche verbraucht werden muß, um das Atom aus dem normalen Zustand in den stationären Zustand nächstkleinster Energie überzuführen; d. h., in dem Falle des Natriumdampfes, aus dem ersten Zustand in der ersten Zeile nach dem ersten Zustand in der zweiten Zeile. Sobald jedoch das Elektron eine kinetische Energie besitzt, welche ebenso groß ist als die in Betracht kommende Energiedifferenz, tritt ein ganz neuer Typus von Zusammenstößen auf, bei dem das Elektron seine ganze kinetische Energie verliert, während zugleich der Dampf zur Aussendung einer Strahlung angeregt wird, die der gelben Linie entspricht, so wie man dies erwarten würde, wenn bei dem Zusammenstoß das Atom aus dem normalen Zustande nach dem erwähnten Zustande übergeführt wird. Eine Zeitlang herrschte einige Ungewißheit, inwiefern diese Erklärung richtig wäre, da es bei den Versuchen mit Quecksilberdampf sich gezeigt hatte, daß bei den entsprechenden Zusammenstößen stets auch Ionen im Dampf entstanden. Nach unserem Schema muß man jedoch erwarten, daß Ionen nur dann erzeugt werden können, wenn die kinetische Energie der Elektronen genügend groß ist, um das Atom aus dem normalen Zustand bis an die gemeinschaftliche Grenze der Zustände in den verschiedenen Reihen zu bringen. Spätere Versuche, besonders von den amerikanischen Forschern Davis und Goucher, haben aber dann auch dargetan, daß nur bei einer kinetischen Energie von der letztgenannten Größe Ionen direkt durch Zusammenstöße erzeugt werden können, und daß die obenerwähnte Ionisierung eine indirekte Wirkung war, die von dem photoelektrischen Effekte herrührte, der an den Metallteilen des Apparates durch die bei der Rückkehr der Quecksilberatome auf den normalen Zustand ausgesandte Strahlung hervorgerufen wurde. Bei der Betrachtung der Ergebnisse von Versuchen dieser Art kann man sich kaum dem Eindrucke entziehen, daß man hier einen direkten unabhängigen Nachweis für die Realität der ausgezeichneten stationären Zustände bekommen hat, zu deren Annahme wir bei der Betrachtung der Gesetzmäßigkeit der Serienspektren geführt wurden. Zur selben Zeit bekommt man auch einen schlagenden Eindruck von der Unzulänglichkeit unserer üblichen elektrodynamischen und mechanischen Vorstellungen bei der Beschreibung von Atomprozessen, nicht nur, wenn es sich um Strahlungsvorgänge, sondern auch, wenn es sich um solche Vorgänge handelt, wie Zusammenstöße zwischen freien Elektronen mit Atomen.

* * *

Aus dem bisher Gesagten geht es hervor, daß es möglich ist, auf Grund einfacher Betrachtungen einen gewissen Einblick in die Entstehung der Serienspektra der Elemente zu bekommen. Wenn wir nun aber in das Problem von der detaillierten Struktur dieser Spektra tiefer einzudringen versuchen, stoßen wir auf Schwierigkeiten, sobald wir bei den anderen Spektren in derselben Weise wie bei der Diskussion des Wasserstoffspektrums zu verfahren versuchen. Für Systeme, die nicht rein periodisch sind, ist es nämlich nicht möglich, genügende Auskunft über ihre Bewegungen in den stationären Zuständen aus dem Zahlenwerte für die Energie allein zu erhalten, weil zur Festsetzung des Charakters dieser Bewegung mehrere Bestimmungsstücke erforderlich sind. Dieselben Schwierigkeiten begegnen uns, wenn wir versuchen, die charakteristische Wirkung von äußeren Kraftfeldern auf das Wasserstoffspektrum im einzelnen zu erklären. Eine Grundlage zum weiteren Vordringen auf diesem Gebiet ist nun durch die Entwickelung der Quantentheorie in den letzten Jahren geschaffen worden, die zu der Ausbildung einer Methode geführt hat, welche eine Festsetzung der stationären Zustände erlaubt, nicht nur für den Fall einfach periodischer Systeme, sondern auch für gewisse Klassen von nicht-periodischen Systemen, nämlich für die sogenannten *bedingt periodischen Systeme*, deren Bewegungsgleichungen mittels „Separation von Variablen" gelöst werden können. Bekanntlich lassen sich für Systeme dieser Art generalisierte Koordinaten in solcher Weise angeben, daß die Beschreibung der Bewegung mit Hilfe der Methoden der allgemeinen Dynamik sich auf die Betrachtung einer Anzahl generalisierter „Bewegungskomponenten" zurückführen läßt, von denen eine jede der Änderung nur einer der benutzten Koordinaten während der Bewegung des Systems entspricht und daher in gewisser Hinsicht „unabhängig" von den anderen betrachtet werden kann. Die erwähnte Methode zur Festsetzung der stationären Zustände besteht nun darin, daß jede dieser Bewegungskomponenten durch eine Bedingung festgelegt wird, die als eine direkte Verallgemeinerung der Bedingung (1) für einen Planckschen Oszillator aufzufassen ist, so daß die stationären Zustände im allgemeinen durch ebenso viele ganze Zahlen gekennzeichnet sind, wie die Anzahl von Freiheitsgraden des Systems beträgt. An dieser Entwickelung der Quantentheorie hat eine beträchtliche Zahl von Physikern teilgenommen, unter ihnen auch Planck selber. Auch möchte ich gern an dieser Stelle den wichtigen von Ehrenfest herrührenden Beitrag erwähnen, der sich auf die Grenzen für die Anwendbarkeit der Gesetze der Mechanik auf atomistische Vorgänge bezieht und neues Licht auf die Prinzipe wirft,

auf welchen die erwähnte Verallgemeinerung beruht. Den entscheidenden Fortschritt in der Anwendung der Quantentheorie auf Spektralfragen verdanken wir jedoch Sommerfeld und seinen Nachfolgern. In dem Folgenden werde ich indessen nicht näher auf die systematische Form, in welcher diese Autoren ihre Resultate dargestellt haben, eingehen. In einer Abhandlung, die vor kurzer Zeit in den Schriften der Kopenhagener Akademie erschienen ist, habe ich gezeigt, daß die Spektren, die man mit Hilfe der erwähnten Methoden für die Festsetzung stationärer Zustände unter Benutzung der durch Gleichung (4) formulierten Frequenzbedingung berechnet, mit den Spektren, die nach der üblichen Strahlungstheorie der Bewegung der Systeme entsprechen sollten, eine ähnliche Korrespondenz aufweisen wie diejenige, die wir bei Betrachtung des Wasserstoffspektrums im vorhergehenden kennen gelernt haben. Unter Heranziehung dieser *allgemeinen Korrespondenz* werde ich im restlichen Teile des Vortrages einen Gesichtspunkt anzudeuten versuchen, den ich in der erwähnten Abhandlung näher ausgeführt habe, und von welchem aus man die Theorie der Serienspektren und der Wirkungen, welche äußere Kraftfelder auf die Linien dieser Spektra ausüben, in einer Form darstellen kann, die als die natürliche Weiterentwickelung der vorhergehenden Betrachtungen angesehen werden darf, und die, wie es mir scheint, zur Betrachtung künftiger Aufgaben der Spektraltheorie besonders geeignet ist, weil sie einen unmittelbaren Einblick auch in solche Probleme erlaubt, wo wegen der Verwickeltheit der Bewegungen im Atome die obenerwähnten Methoden versagen.

Wir wollen nun sofort dazu übergehen, die Wirkung zu untersuchen, welche durch die Anwesenheit kleiner störender Kräfte auf das Spektrum des einfachen Systems, das aus einem sich um einen Kern bewegenden Elektron besteht, hervorgerufen wird. Der Einfachheit halber werden wir dabei, wie im vorhergehenden, bei der Betrachtung der Bewegung vorläufig die von der Relativitätstheorie geforderte Modifikation der gewöhnlichen mechanischen Gesetze, die in der Variation der Masse des Elektrons mit seiner Geschwindigkeit zum Ausdrucke kommt, vernachlässigen. Die Berücksichtigung der kleinen Änderungen der Bewegung, die von dieser Variation der Masse herrühren, ist zwar von größter Bedeutung für die Entwickelung der Sommerfeldschen Theorie gewesen, die ihren Ausgangspunkt in der Erklärung der sogenannten *Feinstruktur der Wasserstofflinien* nahm. Diese Erscheinung besteht darin, daß jede Wasserstofflinie, wenn sie mit Instrumenten von sehr großem Auflösungsvermögen beobachtet wird, sich als aus nahe aneinander liegenden Komponenten



bestehend erweist, und ist durch die Tatsache bedingt, daß die Bewegung des Wasserstoffatoms, wenn man die erwähnte Variation der Masse berücksichtigt, ein wenig von einer Keplerbewegung abweicht, und zwar so, daß die Bahn des Elektrons nicht mehr ganz genau periodisch ist. Die in Frage stehende Abweichung von einer Keplerbewegung ist aber sehr klein, verglichen mit den Störungen in der Bewegung des Wasserstoffatoms, die von der Anwesenheit der äußeren Kräfte, mit welchen man in Experimenten über den Stark- und Zeeman-Effekt zu tun hat, hervorgerufen werden, als auch im Vergleich mit der störenden Wirkung, die die Anwesenheit der inneren Elektronen in den Atomen der anderen Elemente auf die Bewegung des äußeren Elektrons ausübt. Die Vernachlässigung der Veränderlichkeit der Masse wird deshalb keinen wesentlichen Einfluß haben auf die Erklärung des Charakters dieser Effekte sowie auf die Erklärung des in dem Vorhergehenden besprochenen Unterschiedes zwischen dem Wasserstoffspektrum und den Spektren der anderen Elemente.

Wir wollen also wie vorher die Bewegung des Wasserstoffatoms, wenn es ungestört ist, als rein periodisch ansehen und an erster Stelle nach den stationären Zuständen, die dieser Bewegung entsprechen, fragen. Zunächst wird die Energie in diesen Zuständen durch den oben aus dem Wasserstoffspektrum hergeleiteten Ausdruck (7) bestimmt sein. Bei gegebener Energie des Systems ist weiter, wie erwähnt, die große Achse der elliptischen Bahn des Elektrons und dessen Umlaufzahl bestimmt. Führen wir in die Formeln (7) und (8) den durch (12) gegebenen Ausdruck für K ein, so bekommen wir für Energie, große Achse und Umlaufzahl im $n$ten stationären Zustand des ungestörten Atoms die Ausdrücke:

$$E_n = -W_n = -\frac{1}{n^2}\frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2},\ 2\,a_n = n^2\frac{h^2}{2\pi^2 e^2 m},\ \omega_n = \frac{1}{n^3}\frac{4\pi^2 e^4 m}{h^3}. \quad (17)$$

Was die Gestalt der Bahn anbelangt, müssen wir ferner annehmen, daß sie in den stationären Zuständen des ungestörten Systems unbestimmt bleibt, derart, daß die Exzentrizität der Bahn kontinuierlich variierende Werte annehmen kann. Dies wird nicht nur unmittelbar durch das Korrespondenzprinzip angedeutet, weil die Umlaufzahl nur von der Energie und nicht von der Exzentrizität bestimmt wird, sondern auch durch die Tatsache, daß die Anwesenheit von beliebig kleinen äußeren Kräften im Laufe der Zeit im allgemeinen eine endliche Änderung sowohl in der Lage als in der Exzentrizität der periodischen Bahn verursachen wird, während sie in der großen Achse nur kleine Änderungen, welche der Intensität der störenden Kräfte proportional sind, hervorbringen kann.



Fragen wir jetzt nach der näheren Bestimmung der stationären Zustände des Systems bei Anwesenheit eines gegebenen konstanten äußeren Kraftfeldes, so werden wir nach dem Korrespondenzprinzip zu untersuchen haben, wie diese Kräfte die Auflösung der Bewegung in harmonische Schwingungen beeinflussen. Wie eben erwähnt, wird der von den äußeren Kräften herrührende Einfluß darin bestehen, daß die Gestalt und Lage der Bahn sich in kontinuierlicher Weise ändert. Im allgemeinen wird nun der zeitliche Verlauf dieser Änderungen einen dermaßen verwickelten Charakter haben, daß die gestörte Bewegung eine Auflösung in diskrete harmonische Schwingungen nicht gestattet. In einem solchen Falle müssen wir erwarten, daß das gestörte System keine scharf getrennten stationären Zustände besitzt, und daß es — wenn wir auch annehmen müssen, daß die Aussendung einer jeglichen Strahlung immer monochromatisch verläuft und durch die allgemeine Frequenzbedingung geregelt wird — nicht ein aus scharfen Linien bestehendes Spektrum aufweisen wird, sondern daß die äußeren Kräfte ein Zerfließen der Spektrallinien des ungestörten Systems verursachen werden. In gewissen Fällen werden aber die Störungen einen so regelmäßigen Charakter besitzen, daß das gestörte System eine Auflösung in harmonische Schwingungen gestattet, wenn auch die Mannigfaltigkeit dieser Schwingungen natürlich immer von einer verwickelteren Art sein wird als im ungestörten Systeme. Dieses trifft z. B. zu, wenn der zeitliche Verlauf der Bahnänderungen einen periodischen Charakter besitzt. In diesem Falle werden in der Bewegung des Systems harmonische Schwingungen mit Schwingungszahlen gleich ganzen Vielfachen der Periodenzahl der Bahnstörungen auftreten, und in dem nach den üblichen Strahlungsvorstellungen zu erwartenden Spektrum würden daher neue diesen Schwingungszahlen entsprechende Komponenten zu erwarten sein. Nach dem Korrespondenzprinzip werden wir deswegen unmittelbar zu der Annahme geführt, daß jedem stationären Zustande des ungestörten Systems eine Anzahl von stationären Zuständen im gestörten Systeme entspricht, derart, daß bei einem Übergang zwischen je zweien dieser Zustände eine Strahlung ausgesandt wird, deren Schwingungszahl mit derjenigen des periodischen Verlaufes der Bahnänderungen in einer Verbindung derselben Art steht wie diejenige, die zwischen dem Spektrum eines einfachen periodischen Systems und seiner Bewegung in den stationären Zuständen besteht.

Ein lehrreiches Beispiel für das Auftreten von Störungen periodischen Charakters bekommen wir, wenn das Wasserstoffatom der *Einwirkung eines homogenen elektrischen Feldes* ausgesetzt ist. Unter



dem Einfluß des Feldes ändert sich sowohl die Exzentrizität als auch die Lage der Bahn kontinuierlich. Es zeigt sich aber, daß bei diesen Änderungen der Mittelpunkt der Bahn in einer zur Richtung der elektrischen Kraft senkrechten Ebene verbleibt, und daß seine Bewegung in dieser Ebene rein periodisch ist. Wenn nun der Mittelpunkt zur Ausgangsstelle zurückgekommen ist, wird aber auch die Bahn ihre ursprüngliche Exzentrizität und Lage wieder annehmen, und von diesem Augenblick an wird sich der ganze Zyklus von Bahnen, ihrer geometrischen Gestalt und Lage nach, regelmäßig wiederholen. In diesem Falle ist ferner die Bestimmung der Energie der stationären Zustände des gestörten Systems überaus einfach, denn es zeigt sich, daß die Periodenzahl der Störung nicht von der ursprünglichen Konfiguration der Bahn abhängt und daher auch nicht von der Lage der Ebene, in der sich der Mittelpunkt bewegt, sondern nur von der großen Achse und der damit zusammenhängenden Umlaufszahl der Bahn. So ergibt sich aus einer einfachen Rechnung, daß die betreffende Periodenzahl σ durch die folgende Formel ausgedrückt wird:

$$\sigma = \frac{3eF}{8\pi^2 m a \omega}, \tag{18}$$

wo F die Intensität des äußeren elektrischen Feldes bedeutet. In Analogie mit der Festsetzung der ausgezeichneten Energiewerte eines Planckschen Oszillators müssen wir daher erwarten, daß die Energiedifferenz zwischen je zwei verschiedenen stationären Zuständen, die demselben stationären Zustand des ungestörten Systems entsprechen, einfach einem ganzzahligen Vielfachen des Produktes von h mit der Periodenzahl σ der Störungen gleich ist. Wir werden daher unmittelbar zum folgenden Ausdruck für die Energie der stationären Zustände des gestörten Systems geführt:

$$E = E_n + kh\sigma, \tag{19}$$

wo E_n nur von der die stationären Zustände des ungestörten Systems kennzeichnenden Zahl n abhängt, während k eine neue ganze Zahl ist, die in diesem Falle sowohl positiv als negativ sein kann. Wie wir unten sehen werden, geht es ferner aus der näheren Betrachtung des Zusammenhanges zwischen der Energie und der Bewegung des Systems hervor, daß k numerisch kleiner als n sein muß, wenn wir, wie früher, die Größe E_n dem Energiewerte $-W_n$ des $n$ten stationären Zustandes des ungestörten Systems gleichsetzen. Bei Einführung der durch (17) für W_n, ω_n und a_n gegebenen Werte in (19) bekommen wir:

$$E = -\frac{1}{n^2}\frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2} + nk\frac{3h^2 F}{8\pi^2 e m}. \tag{20}$$

Wenn wir nun nach dem Einfluß eines elektrischen Feldes auf die Linien des Wasserstoffspektrums fragen, erhalten wir mit Hilfe der Frequenzbedingung (4) für die Schwingungszahl der Strahlung, die bei einem Übergang zwischen zwei durch die Zahlen n', k' und n'', k'' gekennzeichneten stationären Zuständen ausgesandt wird,

$$\nu = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3}\left(\frac{1}{(n'')^2} - \frac{1}{(n')^2}\right) + \frac{3hF}{8\pi^2 em}(n'k' - n''k''). \qquad (21)$$

Diese Formel entspricht genau den von Epstein und Schwarzschild abgeleiteten Formeln, die bekanntlich eine überzeugende Erklärung der Schwingungszahlen der Komponenten des *Starkeffektes der Wasserstofflinien* geliefert haben, und deren Herleitung begründet war in dem Umstande, daß das Wasserstoffatom in einem homogenen elektrischen Felde ein bedingt periodisches System ist, dessen Bewegungsgleichungen sich durch Separation der Variablen in parabolischen Koordinaten lösen lassen, und für welches die stationären Zustände daher mit Hilfe der obenerwähnten Methode bestimmt werden können.

Wir wollen nun die Korrespondenz zwischen den Änderungen, des Spektrums des Wasserstoffs in der Anwesenheit eines elektrischen Feldes, so wie sie beim Starkeffekte beobachtet wird, und der Zerlegung der gestörten Bewegung des Atoms in ihre harmonischen Komponenten näher untersuchen. Was diese Zerlegung anbelangt, finden wir zunächst, daß statt der einfachen Auflösung in harmonische Komponenten, die einer einfachen Keplerbewegung entspricht, die Verschiebung ξ des Elektrons in einer vorgegebenen Richtung im Raume im vorliegenden Falle durch die folgende Formel ausgedrückt werden kann:

$$\xi = \Sigma\, C_{\tau,\varkappa} \cos 2\pi \{t(\tau\omega + \varkappa\sigma) + c_{\tau,\varkappa}\}, \qquad (22)$$

wo ω die mittlere Umlaufszahl in der gestörten Bahn bedeutet und σ die obenerwähnte Periodenzahl der Bahnstörungen ist, während die $C_{\tau,\varkappa}$ und $c_{\tau,\varkappa}$ Konstanten sind und die Summation über alle ganzen Werte für τ und $\varkappa$ zu erstrecken ist. Wenn wir nun einen Übergang zwischen zwei stationären Zuständen, die durch gewisse Zahlen n', k' und n'', k'' charakterisiert sind, betrachten, finden wir, daß in dem Gebiet, wo diese Zahlen groß sind, verglichen mit ihren Differenzen $n' - n''$ und $k' - k''$, die Schwingungszahl der ausgesandten Spektrallinie angenähert durch die Formel

$$\nu \sim (n' - n'')\,\omega + (k' - k'')\,\sigma \qquad (23)$$

dargestellt werden kann. Wir sehen daher, daß wir einen Zusammenhang zwischen dem Spektrum und der Bewegung bekommen von ganz demselben Charakter wie in dem früher betrachteten einfachen

Falle des ungestörten Wasserstoffatoms. Es findet ja hier eine ganz entsprechende Korrespondenz statt zwischen der harmonischen Komponente in der Bewegung, welche durch gewisse Werte für τ und $\varkappa$ in der Formel (22) gekennzeichnet ist, und dem Übergang zwischen zwei stationären Zuständen, für welchen $n' - n'' = \tau$ und $k' - k'' = \varkappa$.

Von dieser Korrespondenz aus werden wir nun durch eine nähere Betrachtung der Bewegung zu mehreren interessanten Resultaten geführt. So ergibt die Untersuchung der Bewegung zunächst, daß jede harmonische Komponente im Ausdruck (22) für die $\tau + \varkappa$ eine gerade Zahl ist, einer linearen Schwingung parallel der Richtung des elektrischen Feldes entspricht, während jede Komponente für die $\tau + \varkappa$ ungerade ist, einer elliptischen Schwingung senkrecht zu dieser Richtung entspricht. Diese Tatsache aber — im Lichte des Korrespondenzprinzips gesehen — veranlaßt uns zu einem Versuch, die beobachtete charakteristische *Polarisation* der Starkeffektkomponenten zu erklären, und zwar führt sie uns zu der Erwartung, daß die Strahlung, die einem Übergang entspricht, für welchen die Summe $(n' - n'') + (k' - k'')$ gerade ist, zu einer Komponente des Starkeffektes Anlaß gibt, bei der der elektrische Vektor parallel zur elektrischen Kraft schwingt, während ein Übergang für den $(n' - n'') + (k' - k'')$ ungerade ist, einer Komponente entspricht, für welche der elektrische Vektor senkrecht zum Felde schwingt. Diese Erwartung wird vollständig von den Beobachtungen bestätigt und entspricht der empirischen Polarisationsregel, welche Epstein in seiner ersten Arbeit über den Starkeffekt aufgestellt hat. Während die Anwendungen des Korrespondenzprinzips, die wir bisher erwähnt haben, und die sich auf die Frage nach der Möglichkeit der verschiedenen Typen von Übergängen und auf die Polarisation der dabei ausgesandten Strahlung beziehen, von einem rein qualitativen Charakter sind, ist es aber auch möglich, mit Hilfe dieses Prinzips durch Vergleich mit den relativen Werten der Amplituden der entsprechenden harmonischen Komponenten in der Bewegung eine quantitative Abschätzung der Werte der relativen Wahrscheinlichkeit für die verschiedenen möglichen Übergänge zu erhalten. Dieses hat sich in dem Falle des Starkeffektes beim Wasserstoff in sehr instruktiver Weise bewährt, indem es sich als möglich gezeigt hat, durch Untersuchung der numerischen Werte der Koeffizienten $C_{\tau,\varkappa}$ in der Formel (22) klares Licht zu werfen auf das Zustandekommen der eigentümlichen und scheinbar unregelmäßigen Verteilung der *Intensität* auf die verschiedenen Komponenten, in welche sich jede Wasserstofflinie unter dem Einfluß des elektrischen Feldes spaltet. Dieses Problem ist ausführlich behandelt von Kramers in einer neulich erschienenen

Dissertation, die eine eingehende Diskussion der Anwendung des Korrespondenzprinzips auf die Frage der Intensität von Spektrallinien enthält.

Wenn wir uns nun der Frage nach dem *Einfluß eines homogenen magnetischen Feldes auf die Wasserstofflinien* zuwenden, läßt sich das Problem in ganz analoger Weise behandeln. Bekanntlich besteht die Wirkung eines solchen Feldes auf die Bewegung des Wasserstoffatoms einfach in einer Überlagerung einer gleichmäßigen Rotation über die Bewegung des Elektrons im ungestörten Atome. Die Rotationsachse ist dabei der Richtung der magnetischen Kraft parallel, während die Umlaufszahl der Rotation durch die Formel

$$\sigma = \frac{eH}{4\pi mc} \tag{24}$$

gegeben ist, wo H die Intensität des Feldes und c die Geschwindigkeit des Lichtes bezeichnet. Wir haben also wieder einen Fall, wo die Störungen rein periodischen Charakter besitzen, und wo die Periodenzahl der Störungen von der Gestalt und Lage der Bahn — ja, in dem vorliegenden Falle sogar von ihrer großen Achse — unabhängig ist. Es lassen sich daher ähnliche Überlegungen wie im Falle des Starkeffektes anstellen, und wir müssen erwarten, daß die Energie in den stationären Zuständen wieder durch die Formel (19) gegeben sein wird, wenn hier der durch (24) gegebene Wert für σ eingesetzt wird. Dieses Resultat steht auch in völliger Übereinstimmung mit den Ausdrücken, die von Sommerfeld und von Debye für die Energiewerte in den stationären Zuständen des Wasserstoffatoms im Magnetfelde hergeleitet sind, unter Heranziehung der Tatsache, daß die Bewegungsgleichungen des Atoms bei Anwesenheit eines magnetischen Feldes sich durch Separation von Variablen lösen lassen, wenn man räumliche Polarkoordinaten mit der Achse parallel zur Feldrichtung einführt. Wenn wir aber versuchen, direkt mit Hilfe der Frequenzbedingung (4) den Einfluß des Feldes auf die Wasserstofflinien aus den Energiewerten in den stationären Zuständen zu berechnen, so stoßen wir scheinbar auf Unstimmigkeiten, die eine Zeitlang als eine ernste Schwierigkeit für die Theorie anzusehen waren. Denn, wie von Sommerfeld und Debye hervorgehoben wurde, entspricht nicht jedem denkbaren Übergang zwischen zwei stationären Zuständen eine Linie im beobachteten Zeemaneffekt, sondern im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Starkeffekte möchte man von der Theorie aus eine viel größere Anzahl von Komponenten erwarten, als dies der beobachtete Effekt zeigt. Zu einer Aufklärung dieser Schwierigkeit gelangen wir aber, sobald wir das Korrespondenzprinzip in den Kreis

der Betrachtungen ziehen. Wenn man nämlich die Auflösung der Bewegung in ihre harmonischen Komponenten untersucht, zeigt sich, daß man eine ungezwungene Erklärung erhält, sowohl für die Unmöglichkeit der Übergänge, die den „überzähligen“ Komponenten entsprechen würden, als für die Polarisation der beobachteten Komponenten. So finden wir einfach, daß jede elliptisch-harmonische Komponente mit der Schwingungszahl $\tau\omega$, welche in der Zerlegung der ungestörten Bewegung auftritt, in Anwesenheit des Magnetfeldes durch die obenerwähnte gleichmäßige Rotation der Bahn in der wohlbekannten Weise in drei harmonische Komponenten zerfällt; eine geradlinige mit der Schwingungszahl $\tau\omega$, die der Richtung des magnetischen Feldes parallel schwingt, und zwei zirkulare mit den Schwingungszahlen $\tau\omega + \sigma$ und $\tau\omega - \sigma$, welche in entgegengesetzten Richtungen in einer zur Richtung des Feldes senkrechten Ebene schwingen. Da folglich die Bewegung, wenn durch Formel (22) dargestellt — im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Starkeffekt, wo Komponenten, die allen Werten von $\varkappa$ entsprechen, in der Bewegung vertreten sind —, keine Schwingungskomponenten enthält, für die $\varkappa$ numerisch größer als 1 ist, gelangen wir zunächst, durch Vergleich mit der Formel (23), die wieder der für große n- und k-Werte stattfindenden „asymptotischen“ Übereinstimmung zwischen der Schwingungszahl der Strahlung und der Schwingungszahl einer der harmonischen Komponenten der Bewegung Ausdruck gibt, zu dem Schlusse, daß Übergänge, für welche k sich um mehr als eine Einheit ändert, in diesem Falle nicht stattfinden können; dem Umstande analog, daß Übergänge zwischen zwei ausgezeichneten Zuständen eines Planckschen Oszillators, für die die Werte von n in (1) sich um mehr als eine Einheit unterscheiden, ausgeschlossen sind. Ferner müssen wir schließen, daß die möglichen Übergänge in zwei Typen zerfallen. Bei dem einen von ihnen, welcher den geradlinigen Schwingungskomponenten entspricht, bleibt k in (19) unverändert, und für die ausgesandte Strahlung, die dieselbe Schwingungszahl ν_0 wie die ursprüngliche Wasserstofflinie besitzt, wird der elektrische Vektor parallel zur Feldrichtung schwingen. Beim zweiten Typus, der den zirkularen Schwingungskomponenten entspricht, wird k um eine Einheit ab- oder zunehmen, und die Strahlung, die, wenn parallel zur Feldrichtung beobachtet, zirkulare Polarisation aufweisen wird, besitzt Schwingungszahlen gleich $\nu_0 + \sigma$ bzw. $\nu_0 - \sigma$. Diese Ergebnisse stimmen nicht nur mit den Resultaten der bekannten Lorentzschen Theorie des *normalen Zeemaneffektes* überein, sondern, wie wir sehen, zeigen unsere Überlegungen die denkbar größte Ähnlichkeit mit denen der erwähnten Theorie, wenn

man sich den grundsätzlichen Unterschied zwischen den Vorstellungen der Quantentheorie und der gewöhnlichen Strahlungstheorie vor Augen hält.

Ein Beispiel für die Anwendung einer ähnlichen Betrachtungsweise, das Licht werfen wird auf den Bau der Spektren der anderen Elemente, bekommt man bei der Betrachtung der *Wirkung eines kleinen störenden, um den Kern zentral symmetrischen Kraftfeldes auf das Spektrum des Wasserstoffs.* In diesem Falle wird im Gegensatz zu den vorhergehenden Fällen weder die Gestalt der Bahn, noch die Lage der Bahnebene sich im Laufe der Zeit ändern, und die störende Wirkung des Feldes wird einfach in einer gleichmäßigen Rotation der großen Achse der Bahn bestehen. Auch hier sind daher die Störungen von periodischem Charakter, so daß wir annehmen dürfen, daß zu jedem Energiewert eines stationären Zustandes des ungestörten Systems eine Reihe von diskreten Energiewerten des gestörten Systems gehört, die verschiedenen stationären Zuständen des gestörten Systems entsprechen, und die wieder durch die verschiedenen Werte einer ganzen Zahl k gekennzeichnet werden können. In dem vorliegenden Falle finden wir aber, daß die Schwingungszahl σ der Störungen, die gleich der Umlaufszahl der großen Achse ist, für ein gegebenes Kraftgesetz des störenden Feldes nicht nur von der großen Achse der Bahn, sondern im allgemeinen auch von ihrer Exzentrizität abhängt. Die durch die Anwesenheit der störenden Kräfte bedingte Änderung der Energie in den stationären Zuständen wird daher nicht durch einen Ausdruck von so einfachem Charakter wie das zweite Glied in der Formel (19) gegeben sein, sondern wird in einer Weise von k abhängen, die für verschiedene Felder verschieden ist. Wir werden jedoch sehen, daß es möglich ist, die Bewegung in den stationären Zuständen eines Wasserstoffatoms, das durch ein beliebiges Zentralfeld gestört wird, durch eine und dieselbe Bedingung zu charakterisieren. Um dieses zu erläutern, wollen wir einen Augenblick auf die Festsetzung des Charakters der Bewegung eines gestörten Wasserstoffatoms näher eingehen.

Wie wir angenommen haben, ist in den stationären Zuständen des ungestörten Wasserstoffatoms nur die große Achse der Bahn als bestimmt zu betrachten, während ihre Exzentrizität beliebige Werte annehmen kann. Da aber die Änderung in der Energie des Atoms, die durch die Anwesenheit eines äußeren Kraftfeldes hervorgerufen wird, von der Gestalt und Lage der Bahn abhängt, ist die Festsetzung der Energie des Atoms in der Anwesenheit eines solchen Feldes mit einer näheren Bestimmung der Bahn in den stationären Zuständen

des gestörten Systems naturgemäß verknüpft. So zeigt sich z. B. in den oben besprochenen Fällen, wo es sich um die Änderung des Wasserstoffspektrums bei Anwesenheit von homogenen elektrischen oder magnetischen Feldern handelt, daß die durch die Formel (19) ausgedrückte Bedingung für die Energie eine einfache geometrische Deutung zuläßt. In dem Falle eines elektrischen Feldes findet man, daß der Abstand vom Kerne zu der Ebene, in welcher sich der Bahnmittelpunkt bewegt, und die bestimmend ist für die Änderung der Energie des Systems, die von der Anwesenheit des Feldes herrührt, in den stationären Zuständen einfach gleich k/n mal der halben großen Achse der Bahn ist. In dem Falle eines magnetischen Feldes ergibt sich, daß die Größe, die hier für die Änderung der Energie des Systems im Felde ausschlaggebend ist, nämlich der Flächeninhalt der Projektion der Bahn auf eine Ebene senkrecht zur magnetischen Kraft, in den stationären Zuständen gleich k/n mal dem Flächeninhalt πa_n^2 einer Kreisbahn ist, deren Radius mit der halben großen Achse der Bahn zusammenfällt. In entsprechender Weise zeigt es sich nun weiter, daß das Stattfinden der von der Quantentheorie geforderten Korrespondenz zwischen dem Spektrum und der Bewegung, im Falle eines Wasserstoffatomes, das von einer Zentralkraft gestört ist, mit der einfachen Bedingung verknüpft ist, daß in den stationären Zuständen des gestörten Systems die kleine Achse der rotierenden Bahn gleich k/n mal der großen Achse $2a_n$ ist. Diese Bedingung wurde zuerst von Sommerfeld hergeleitet aus seiner allgemeinen Theorie für die Bestimmung der stationären Zustände einer Zentralbewegung, die ein besonders einfaches Beispiel für die Bewegung eines bedingt periodischen Systemes liefert. Wie sich leicht zeigen läßt, ist die erwähnte Festlegung des Wertes der kleinen Achse damit gleichbedeutend, daß der Parameter $2p$ der elliptischen Bahn durch einen Ausdruck von genau derselben Form gegeben ist wie derjenige, welcher im ungestörten Atome die große Achse $2a_n$ angibt, nur mit dem Unterschiede, daß n durch k ersetzt ist, so daß wir für den Wert des Parameters in den stationären Zuständen des gestörten Atoms haben:

$$2p = k^2 \frac{h^2}{2\pi^2 e^2 m}. \tag{25}$$

Bei einer solchen Festlegung der stationären Zustände bekommen wir tatsächlich für die Schwingungszahl der Strahlung, die emittiert wird bei einem Übergang zwischen zwei Zuständen, für welche die Werte von n und k groß sind im Vergleich zu ihren Differenzen, einen Ausdruck, der mit dem durch Formel (22) gegebenen zusammen-



fällt, wenn diesmal ω die Umlaufszahl des Elektrons in der langsam rotierenden Bahn und σ die Drehungszahl der großen Achse dieser Bahn bedeutet.

Bevor wir weitergehen, dürfte es an dieser Stelle von Interesse sein, darauf aufmerksam zu machen, daß die oben besprochene Festlegung der Bewegung in den stationären Zuständen des Wasserstoffatoms, das von äußeren elektrischen oder magnetischen Kräften gestört wird, in gewissen Hinsichten nicht mit den Festsetzungen dieser Zustände in den erwähnten Theorien von Sommerfeld, Epstein und Debye zusammenfällt. In den Arbeiten dieser Verfasser werden nämlich die stationären Zustände für den Fall eines Systems von drei Freiheitsgraden, dem Wesen der Theorie der bedingt periodischen Systeme entsprechend, durch drei Bedingungen festgelegt und daher jeder einzelne stationäre Zustand durch drei ganze Zahlen gekennzeichnet. Im Bilde der im vorhergehenden angewandten Bezeichnungsweise würde dies bedeuten, daß die stationären Zustände des gestörten Wasserstoffatoms, die einem gewissen, bei uns durch eine einzige Bedingung festgelegten, stationären Zustande des ungestörten Atoms entsprechen, noch zwei weiteren Bedingungen unterworfen und daher außer durch die Zahl n durch noch zwei neue ganze Zahlen charakterisiert sein sollten. In Zusammenhang damit, daß die Störungen der Keplerbewegung in den besprochenen Fällen von einem rein periodischen Charakter sind, wird aber die Energie des gestörten Atoms durch eine hinzukommende Bedingung allein festgelegt sein, und nach den oben entwickelten Anschauungen wird die Einführung irgendeiner zweiten Bedingung nichts Weiteres zur Erklärung der Phänomene beitragen, schon weil beim Hinzutreten neuer störender Kräfte, selbst wenn diese allzu klein sind, um die betrachteten Zeeman- und Starkeffekte merklich zu beeinflussen, die durch eine solche Bedingung charakterisierten Bewegungsformen vollständig geändert werden können. Diese Sachlage ist ganz analog dem Umstande, daß das Wasserstoffspektrum, wie es gewöhnlich beobachtet wird, nicht merklich durch kleine Kräfte beeinflußt wird, selbst wenn sie groß genug sind, um große Änderung in der Gestalt und Lage der Elektronenbahn hervorzubringen.

* * *

Um die vorhergehenden Betrachtungen und die Probleme, denen wir bei den Spektren von Elementen höherer Atomnummer begegnen werden, in rechtes Licht zu stellen, möchte es nützlich sein, bevor wir die Besprechung der mit dem Wasserstoffspektrum zusammenhängenden

Probleme verlassen, noch ein paar Worte zu sagen über den Einfluß, den die Berücksichtigung der Variationen der Masse des Elektrons mit seiner Geschwindigkeit auf diese Probleme haben wird. Im Zusammenhange mit dem, was im vorhergehenden über die Feinstruktur der Wasserstofflinien gesagt wurde, gelten die obigen Betrachtungen natürlich nur, wenn es sich um die Wirkung von äußeren Kräften auf das Spektrum handelt, deren störender Einfluß auf die Bewegung des Atoms groß ist im Vergleich mit den kleinen Abweichungen von einer reinen Keplerbewegung, die schon durch die Variation der Masse des Elektrons mit seiner Geschwindigkeit bedingt werden. Wenn man aber die Veränderlichkeit der Masse berücksichtigt, wird, wie erwähnt, die Bewegung des ungestörten Atoms nicht genau periodisch sein, sondern wir erhalten eine Bewegung, die von ganz demselben Charakter ist, wie die oben besprochene im Falle eines Wasserstoffatoms, das durch ein kleines Zentralfeld gestört ist. Nach dem Korrespondenzprinzip ist ein inniger Zusammenhang zwischen der Umlaufszahl der großen Achse der Bahn und den Differenzen der Schwingungszahlen der Feinstrukturkomponenten zu erwarten, und wie in dem obenerwähnten Falle sind auch hier die Bahnen, deren Parameter durch die Gleichung (25) gegeben sind, als stationäre Zustände ausgezeichnet. Wenn man nun weiter nach dem *Einfluß von äußeren Kräften auf die Feinstrukturkomponenten der Wasserstofflinien* fragt, muß man sich jedoch vor Augen halten, daß diese Bestimmung der stationären Zustände nur für das ungestörte Atom Geltung hat, daß aber, wie erwähnt, die Bahnen in diesen Zuständen im allgemeinen schon stark beeinflußt werden durch die Anwesenheit von äußeren Kräften, die klein sind im Verhältnis zu denen, mit welchen man in Experimenten über Stark- und Zeemaneffekt zu tun hat. Im allgemeinen wird die Anwesenheit solcher Kräfte, wegen der Verwickeltheit der hervorgerufenen Störungen, zur Folge haben, daß das Atom nicht mehr eine Gesamtheit von scharf definierten stationären Zuständen besitzen wird, und daß in Zusammenhang damit die Komponenten der Feinstruktur einer gegebenen Wasserstofflinie unscharf und ineinanderfließen werden. Es gibt indessen mehrere wichtige Fälle, wo dies nicht zutrifft, weil die Störungen einen einfacheren Charakter besitzen. Das denkbar einfachste Beispiel liefert uns der Fall, wo das Wasserstoffatom durch eine Zentralkraft mit dem Kern als Zentrum gestört wird. In diesem Falle ist es einleuchtend, daß die Bewegung des Systems ihren zentral-symmetrischen Charakter beibehalten wird, und daß die gestörte Bewegung nur darin von der ungestörten verschieden sein wird, daß der Wert der Drehungszahl der großen

Achse für gegebene Werte dieser Achse und des Parameters ein anderer ist. Dieser Punkt ist von Wichtigkeit für die unten zu besprechende Theorie der Spektren von Elementen höherer Atomnummer, indem die Wirkung der Veränderlichkeit der Elektronenmasse von gleicher Art ist, wie eine Änderung in der Größe der von dem inneren Elektron herrührenden Kräfte, was zur Folge hat, daß wir bei diesen Spektren einen Einfluß der Veränderlichkeit der Elektronenmasse von entsprechendem Charakter, wie wir ihn bei den Wasserstofflinien gefunden haben, nicht erwarten können. So wird die Berücksichtigung der Veränderlichkeit der Elektronenmasse nicht zu einer Aufspaltung in getrennte Komponenten, sondern nur zu kleinen Verschiebungen in der Lage der verschiedenen Serienlinien, die man bei Vernachlässigung dieser Veränderlichkeit berechnen würde, Anlaß geben.

Noch ein einfaches Beispiel, wo das Wasserstoffatom scharfe stationäre Zustände besitzt, auch wenn die Veränderlichkeit der Masse des Elektrons berücksichtigt wird, bekommen wir, wenn wir uns denken, daß das Atom der Wirkung eines homogenen magnetischen Feldes ausgesetzt ist. Die Wirkung eines solchen Feldes wird nämlich darin bestehen, daß auf die Bewegung des ungestörten Atoms sich eine Drehung des ganzen Systems um eine Achse durch den Kern parallel der magnetischen Kraft überlagern wird. Aus diesem Resultat folgt nach dem Korrespondenzprinzip unmittelbar, daß man eine Aufspaltung jeder Feinstrukturkomponente in einen normalen Zeemaneffekt (Lorentz-triplet) erwarten muß. Das in Frage stehende Problem läßt sich übrigens mittels der Theorie der bedingt periodischen Systeme behandeln, weil die Bewegungsgleichungen in Anwesenheit eines Magnetfeldes, auch wenn die Veränderlichkeit der Masse berücksichtigt wird, eine Separation von Variablen in räumlichen Polarkoordinaten zulassen, wie schon von Sommerfeld und Debye hervorgehoben wurde. Einem mehr komplizierten Falle begegnen wir, wenn das Atom einem homogenen elektrischen Felde ausgesetzt ist, das nicht so groß ist, daß man die Wirkung der Veränderlichkeit der Masse vernachlässigen darf. In diesem Falle gibt es kein Koordinatensystem, in welchem es möglich wäre, die Bewegungsgleichungen durch Separation zu lösen, und das Problem kann daher nicht mit Hilfe der Theorie der stationären Zustände von bedingt periodischen Systemen behandelt werden. Die nähere Untersuchung der Störungen zeigt aber, daß ihr Charakter so beschaffen ist, daß die Bewegung des Elektrons auch hier sich in eine Anzahl von diskreten harmonischen Schwingungskomponenten zerlegen läßt, die in zwei Gruppen zerfallen,

für welche die Schwingungsrichtung parallel und senkrecht zum Felde steht. Nach dem Korrespondenzprinzip müssen wir daher erwarten, daß auch in diesem Falle in der Anwesenheit des Feldes jede Wasserstofflinie aus einer Anzahl scharfer, polarisierter Komponenten bestehen wird. In der Tat ist es auch möglich, in Anlehnung an das erwähnte Prinzip für ein System mit einer Bewegung wie die hier betrachtete, eine eindeutige Festsetzung der stationären Zustände anzugeben. Das Problem der Wirkung eines homogenen elektrischen Feldes auf die Feinstrukturkomponenten der Wasserstofflinien wird von einem solchen Gesichtspunkte aus in einer bald erscheinenden Abhandlung von Kramers behandelt, in der gezeigt wird, wie es möglich scheint, in allen Einzelheiten vorauszusagen, wie die Feinstruktur der Wasserstofflinien für wachsende Intensität der elektrischen Kraft sich allmählich in den gewöhnlichen Starkeffekt verwandelt.

* * *

Wenden wir uns jetzt wieder dem Probleme der *Serienspektren der Elemente höherer Atomnummer* zu. Wie im vorhergehenden besprochen, müssen wir annehmen, daß das allgemeine Auftreten der Rydbergschen Konstante in diesen Spektren dadurch zu erklären ist, daß das Atom in den in Betracht kommenden stationären Zuständen neutral ist, und daß ein Elektron sich um den Kern und die anderen Elektronen in einer Bahn bewegt, deren Abmessungen groß sind im Vergleich mit dem Abstand der inneren Elektronen vom Kerne. Gewissermaßen kann daher die Bewegung des äußeren Elektrons mit der Bewegung des Elektrons in einem durch äußere Kräfte gestörten Wasserstoffatome verglichen werden, und das Auftreten der verschiedenen Serien in den Spektren der anderen Elemente ist von diesem Gesichtspunkte aus der Aufspaltung der Wasserstofflinien in Komponenten auf Grund solcher Kräfte als analog zu betrachten. In seiner Theorie der Struktur der Serienspektra vom Typus der Spektren der Alkalimetalle hat nun Sommerfeld die Annahme gemacht, daß die Bahn des äußeren Elektrons in einer Ebene verbleibt, und daß die störende Wirkung der inneren Elektronen im Atome auf die Bewegung des äußeren Elektrons in erster Annäherung denselben Charakter besitzt wie diejenige, die von einem einfachen störenden Zentralfelde, das für wachsenden Abstand vom Kerne schnell abnimmt, hervorgerufen würde. Unter dieser Annahme hat er die Bewegung des äußeren Elektrons in den stationären Zuständen des Atoms festgelegt mittels seiner obenerwähnten allgemeinen Theorie für die Bestimmung stationärer Zustände einer Zentralbewegung, die auf der Separierbar-

keit der Bewegungsgleichungen begründet ist. Wie Sommerfeld gezeigt hat, ist es möglich, in dieser Weise eine Gesamtheit von Energiewerten für die stationären Zustände des Atoms zu berechnen, die sich ebenso wie die empirischen Spektralterme in Reihen ordnen lassen, so wie es in der schematischen Figur, die sich auf das Natriumspektrum bezieht, veranschaulicht ist. Die Zustände, die von Sommerfeld in den einzelnen Reihen zusammengestellt sind, sind eben solche, die bei unseren Betrachtungen eines durch ein Zentralfeld gestörten Wasserstoffatoms durch einen und denselben Wert von k gekennzeichnet wurden, und zwar so, daß die Zustände der ersten mit S bezeichneten Zeile der Figur dem Werte $k = 1$ entsprechen, diejenigen der zweiten mit P bezeichneten Zeile durch $k = 2$ gekennzeichnet sind usw., wie es in der Figur durch die eingeklammerten Formeln angedeutet ist. Ferner sind die Zustände, die einem und demselben Werte von n entsprechen, mittels der punktierten Kurven verbunden, die so gezeichnet sind, daß ihre vertikalen Asymptoten den Energiewerten der stationären Zustände des Wasserstoffatoms entsprechen. Der Umstand, daß bei konstantem n die Energiewerte für wachsende k sich immer mehr den entsprechenden Werten für das ungestörte Wasserstoffatom nähern, erhellt unmittelbar aus der Theorie, weil das äußere Elektron für größere Werte des Parameters seiner Bahn während des ganzen Umlaufes in größerer Entfernung vom inneren Systeme verbleibt, und daß daher sowohl die Periodenzahl der Drehung der großen Achse der nahezu Keplerschen Bahn des äußeren Elektrons wie auch der Einfluß des inneren Systems auf die Energie, die dem Atome zugeführt werden muß, um dieses Elektron unendlich weit zu entfernen, mit wachsendem k kleiner bleiben muß.

Durch diese schönen Erfolge der Theorie wird man dazu aufgefordert, nach solchen Kraftgesetzen für das störende Zentralfeld zu suchen, die den beobachteten Spektren der Elemente entsprechen möchten. Obwohl es nun tatsächlich Sommerfeld gelungen ist, unter Zugrundelegung einfacher Annahmen über die betreffenden Gesetze Formeln für die Spektralterme zu berechnen, die für gegebene k mit n variieren, so wie es die empirisch von Rydberg entdeckten Formeln verlangen, hat es sich jedoch als nicht möglich erwiesen, mit Hilfe solcher Annahmen die simultanen Variationen der Energiewerte mit k und n, die irgend einem beobachteten Spektrum entsprechen, zu erklären. Daß man in so einfacher Weise von der Wirkung der Anwesenheit der inneren Elektronen auf das Spektrum eingehendere Rechenschaft ablegen könnte, wäre wohl auch nicht zu erwarten. So scheint es aus einer näheren Überlegung hervorzugehen,

daß es für diesen Zweck notwendig ist, bei der Untersuchung des Einflusses auf die Bahn des äußeren Elektrons, der von der Anwesenheit der inneren Elektronen herrührt, nicht nur die Kräfte, die von der Konfiguration des inneren Systems in Abwesenheit des äußeren Elektrons bedingt sein würden, zu betrachten, sondern zugleich auch den Einfluß der Anwesenheit des äußeren Elektrons auf die Bewegung der inneren Elektronen in Betracht zu ziehen.

Bevor wir dazu übergehen, die Probleme, denen wir bei einem Versuch einer Erklärung der Serienspektren der Elemente von niedrigen Atomnummern begegnen, kurz zu erwähnen, werden wir jedoch zeigen, wie die oben erwähnte, von Sommerfeld benutzte Annahme über den Charakter der Bahn des äußeren Elektrons, unter Heranziehung des Korrespondenzprinzips, in überzeugender Weise durch Betrachtungen über das Auftreten der Linien, die den verschiedenen denkbaren Kombinationen entsprechen, gestützt wird. Um dies zu zeigen, wollen wir nach der Auflösung der Bewegung des äußeren Elektrons in seine harmonischen Komponenten fragen, eine Aufgabe, die sehr leicht zu erledigen ist, wenn wir annehmen, daß die Anwesenheit der inneren Elektronen einfach eine gleichmäßige Drehung der Bahn des äußeren Elektrons in seiner Ebene hervorruft. Wegen dieser Drehung, deren Umlaufszahl im Anschluß an die oben benutzten Bezeichnungen mit σ bezeichnet werden soll, werden nämlich in der Bewegung des gestörten Elektrons statt jeder harmonischen elliptischen Komponente von der Schwingungszahl $\tau\omega$ in der Bewegung des ungestörten Wasserstoffatoms einfach zwei zirkuläre Rotationen mit Schwingungszahlen $\tau\omega + \sigma$ und $\tau\omega - \sigma$ auftreten. Die Auflösung der gestörten Bewegung in harmonische Komponenten wird folglich wieder durch eine Formel vom Typus (22) dargestellt, in welcher doch nur solche Terme auftreten, für die $\varkappa = +1$ oder -1 ist. Da ferner, wie oben erwähnt, die Schwingungszahl der ausgesandten Strahlung in dem Gebiete, wo n und k groß sind, wieder durch die asymptotische Formel (23) gegeben ist, werden wir deshalb nach dem Korrespondenzprinzip unmittelbar zu der Erwartung geführt, daß nur solche Übergänge zwischen zwei stationären Zuständen stattfinden können, für welche die Werte von k um eine Einheit verschieden sind. Ein Blick auf die Figur für das Natriumspektrum zeigt, daß dies gerade der Beobachtung entspricht, indem ja alle auftretenden Spektralserien stets nur Übergängen zwischen Zuständen entsprechen, die durch zwei Punkte in zwei aufeinanderfolgenden Zeilen bezeichnet sind; ein Zusammenhang, der um so bemerkenswerter ist, als nach der Sommerfeldschen Theorie die Anordnung der Energiewerte der stationären



Zustände in Reihen festgestellt war ohne Rücksicht auf Betrachtungen über die Möglichkeit von Übergängen zwischen diesen Zuständen.

Außer den Ergebnissen über die Möglichkeit der verschiedenen Typen von Übergängen werden wir ferner in dem vorliegenden Falle nach dem Korrespondenzprinzip erwarten, daß die von dem gestörten Atom ausgesandte Strahlung immer eine zirkuläre Polarisation aufweisen muß. Wegen der Unbestimmtheit der Bahnebene wird diese Polarisation im Gegensatze zum Falle des Zeemaneffekts jedoch nicht direkt beobachtbar sein. Mit Rücksicht aber auf Überlegungen über die Theorie des Strahlungsvorganges ist die Annahme einer solchen Polarisation ein Punkt von prinzipiellem Interesse. Wegen der allgemeinen Korrespondenz zwischen dem Spektrum eines Atoms und der Zerlegung seiner Bewegungen in harmonische Komponenten liegt es nahe, die bei einem Übergang zwischen zwei stationären Zuständen ausgesandte Strahlung mit der Strahlung zu vergleichen, die nach der klassischen Elektrodynamik von einem harmonisch schwingenden Elektron ausgesandt werden sollte. Betrachten wir speziell die Strahlung, die nach dieser Theorie ein Elektron, das eine Kreisbahn durchläuft, emittieren würde, so finden wir, daß sie einen Drehimpuls besitzt, und daß die Energie ΔE und das Impulsmoment ΔP in der während einer gewissen Zeit ausgesandten Strahlung durch die Relation

$$\Delta E = 2\pi\omega\Delta P \tag{26}$$

verknüpft sind, wo ω die Umlaufszahl des Elektrons, die nach der klassischen Elektrodynamik gleich die Schwingungszahl ν der Strahlung ist, bedeutet. Wenn wir nun annehmen, daß die ganze ausgestrahlte Energie gleich $h\nu$ ist, so bekommen wir für das gesamte Impulsmoment der Strahlung

$$\Delta P = \frac{h}{2\pi}. \tag{27}$$

In überaus interessanter Weise zeigt sich nun, daß dieser Ausdruck tatsächlich gleich ist der Änderung des Impulsmomentes, die das Atom bei einem Übergang erleidet, bei welchem k sich um eine Einheit ändert. Denn in der Sommerfeldschen Theorie besagt die allgemeine Bedingung für die Festsetzung der stationären Zustände eines Zentralsystems, welche in dem speziellen Fall einer angenäherten Keplerbewegung mit der Relation (25) zusammenfällt, einfach, daß das Impulsmoment des Systems gleich einem ganzzahligen Vielfachen von $h/2\pi$ sein muß, eine Bedingung, die mit unseren Bezeichnungen

$$P = k\frac{h}{2\pi} \tag{28}$$

geschrieben werden kann. Wir sehen also, daß diese Bedingung durch eine einfache Betrachtung der *Erhaltung des Impulsmomentes während des Strahlungsvorganges* eine direkte Stütze erhält. Wie erwähnt, ist im Lichte der Theorie der stationären Zustände bedingt periodischer Systeme die Bedingung (28) als eine rationelle Verallgemeinerung des ursprünglichen Planckschen Ansatzes für die ausgezeichneten Zustände eines harmonischen Oszillators anzusehen. In diesem Zusammenhange möchte es von Interesse sein, daran zu erinnern, daß auf die mögliche Bedeutung des Impulsmomentes in Verbindung mit der Anwendung der Quantentheorie auf die Atomtheorie zum ersten Male von Nicholson hingewiesen wurde, auf Grund der Tatsache, daß für eine kreisförmige Bewegung das Impulsmoment einfach proportional zum Verhältnis von kinetischer Energie und Umlaufsfrequenz ist.

Durch eine Überlegung wie die obige gewinnt man, wie es von dem Vortragenden in der obenerwähnten Arbeit in der Kopenhagener Akademie hervorgehoben wurde, eine interessante Stütze für die Folgerungen aus dem Korrespondenzprinzip für den Fall eines Atomsystems mit radialer oder axialer Symmetrie. Andererseits hat Rubinowicz unabhängig auf die Folgerungen hingewiesen, die man direkt aus den Änderungen des Impulsmomentes während des Strahlungsvorganges im Hinblick auf die Möglichkeit der verschiedenen Typen von Übergängen und auf die Polarisation der dabei ausgesandten Strahlung ziehen kann und ist in dieser Weise zu mehreren der im vorhergehenden erwähnten Resultate gelangt. Selbst für Systeme von axialer und radialer Symmetrie sind aber die Schlüsse, die man unter gleichzeitiger Heranziehung des allgemeinen Korrespondenzprinzips herleiten kann, von einem detaillierteren Charakter als die, welche man lediglich aus einer Betrachtung der Erhaltung des Impulsmomentes während des Strahlungsvorganges ziehen kann. So können wir in dem vorliegenden Falle eines Wasserstoffatoms, das durch ein zentrales Kraftfeld gestört ist, aus der zuletzt erwähnten Betrachtung nur schließen, daß bei einem Übergang k sich nicht um mehr als um eine Einheit ändern kann, während das Korrespondenzprinzip fordert, daß k bei jedem möglichen Übergang sich um 1 ändern muß und z. B. nicht seinen Wert ungeändert beibehalten kann. Ferner liefert dieses Prinzip nicht nur die Mittel, gewisse Übergänge als unmöglich auszuschließen — und kann in diesem Sinne als „Auswahlprinzip" aufgefaßt werden —, sondern es liefert uns auch die Mittel aus den Werten der Amplituden der harmonischen Schwingungen, in welche die Bewegung zerlegbar ist, Schlüsse auf die relative Wahr-



scheinlichkeit der verschiedenen möglichen Typen von Übergängen zu ziehen. Zum Beispiel führt uns in dem vorliegenden Falle der Umstand, daß im allgemeinen die Amplituden derjenigen zirkulären Komponenten, die denselben Drehungssinn wie der Umlauf des Elektrons um den Kern besitzen, größer sind als diejenigen, die den entgegengesetzten Drehungssinn haben, zu der Erwartung, daß Linien, die Übergängen entsprechen, bei denen k um 1 abnimmt, im allgemeinen eine größere Intensität besitzen werden als Linien, für die bei den zugehörigen Übergängen k um 1 zunimmt. Eine solche einfache Betrachtung gilt doch nur, wenn es sich um Spektrallinien handelt, die Übergängen von einem und demselben stationären Zustande aus entsprechen. In anderen Fällen ist es selbstverständlich notwendig, wenn es sich um die Abschätzung der relativen Intensitäten zweier Spektrallinien handelt, auch die relative Anzahl der Atome, die unter den betreffenden Anregungsbedingungen in den zu den beiden Übergängen gehörenden Anfangszuständen anwesend sind, zu berücksichtigen. Während die Intensität natürlich nicht von der Anzahl der Atome im Endzustand abhängen kann, muß aber darauf aufmerksam gemacht werden, daß bei der Abschätzung der Wahrscheinlichkeit des Überganges zwischen zwei stationären Zuständen der Charakter der Bewegung sowohl im Endzustand als im Anfangszustand in Betracht genommen werden muß, insofern die Werte der Amplitude von der dem Übergang entsprechenden Schwingungskomponenten in den beiden Zuständen als ausschlaggebend für diese Wahrscheinlichkeit anzusehen ist. Um ein Beispiel für die Anwendung einer solchen Betrachtung zu erwähnen, wollen wir für einen Augenblick zu dem Probleme zurückkehren, das im Zusammenhang mit den Struttschen Versuchen über die Resonanzstrahlung des Natriumdampfes berührt wurde, nämlich der Frage nach der relativen Wahrscheinlichkeit der verschiedenen möglichen Übergänge des Atoms, die von dem Zustande aus, der in der Figur als der zweite Zustand der zweiten Zeile gekennzeichnet war, stattfinden können. Dies waren die Übergänge zu dem ersten Zustand der ersten Zeile, zu dem zweiten Zustand in der ersten Zeile und zu dem ersten Zustand in der dritten Zeile; und wie wir sahen, deuten die Versuchsergebnisse darauf hin, daß für den zweitgenannten Übergang die Wahrscheinlichkeit am größten ist. An dieser Stelle möchten wir hinzufügen, daß es auch möglich scheint, eine theoretische Stütze für diesen Schluß aus dem Korrespondenzprinzip zu erhalten. Die in Frage stehenden Übergänge werden nämlich denjenigen harmonischen Schwingungskomponenten in der Bewegung entsprechen, deren Schwingungszahlen in der oben



angewandten Bezeichnungsweise durch die Ausdrücke $2\omega + \sigma$, $\omega + \sigma$ und σ gegeben sind, und man sieht, daß nur für den zweiten Übergang die bezügliche Schwingungskomponente sowohl im Anfangszustand wie im Endzustand mit einer von Null verschiedenen Amplitude vertreten ist.

Unter Heranziehung der Korrespondenz zwischen dem Spektrum eines Elementes und der Bewegung des Atoms bekommt man nicht nur, wie wir gesehen haben, ein Verständnis für die beobachteten Beschränkungen in der direkten Anwendbarkeit des Kombinationsprinzips zum Vorhersagen des Auftretens von Spektrallinien, sondern man erhält auch eine unmittelbare Erklärung einer interessanten Entdeckung, welche in den letzten Jahren von Stark und seinen Mitarbeitern gemacht worden ist, und welche darin besteht, daß in den Spektren von mehreren Elementen gewisse *neue Serien von Kombinationslinien*, welche sonst nicht beobachtet werden, mit beträchtlicher Intensität auftreten, wenn die leuchtenden Atome einem starken äußeren elektrischen Felde ausgesetzt werden. Dieses Phänomen ist dem Auftreten der sogenannten Kombinationstöne in der Akustik vollständig analog und rührt davon her, daß die Störung der Bewegung durch das äußere Feld nicht nur in einer Einwirkung auf die ohne Feld auftretenden Schwingungskomponenten bestehen wird, sondern daß sie auch zur Entstehung neuer harmonischer Schwingungskomponenten Anlaß gibt, die in der ungestörten Bewegung nicht anwesend waren und deren Schwingungszahlen durch den Ausdruck $\tau\omega + \varkappa\sigma$ gegeben sind, wo $\varkappa$ von ± 1 verschieden ist. Nach dem Korrespondenzprinzip müssen wir daher erwarten, daß der Einfluß des elektrischen Feldes nicht nur in einer Wirkung auf die unter gewöhnlichen Umständen auftretenden Linien bestehen, sondern auch zur Folge haben wird, daß das Atom eine Neigung für Übergänge neuer Typen bekommen muß, wobei k sich gar nicht oder um eine ganze Zahl größer als 1 ändert, was zum Auftreten der beobachteten „neuen" Kombinationslinien Anlaß geben wird. Mittels einer Abschätzung der Amplituden der hier in Betracht kommenden Schwingungskomponenten in den zu den betreffenden Linien gehörenden Anfangs- und Endzuständen des strahlenden Atoms hat es sich sogar als möglich erwiesen, sich für die verschiedene Leichtigkeit, mit der die in Frage kommenden neuen Kombinationslinien durch das äußere Feld hervorgerufen werden, Rechenschaft abzulegen.

Die allgemeine Frage nach der Einwirkung eines elektrischen Feldes auf die Spektren der Elemente höherer Atomnummer bildet ein Problem, das sich wesentlich unterscheidet von dem vorher



besprochenen einfachen Starkeffekte der Wasserstofflinien, weil es sich hier nicht um die vom Felde hervorgerufene Störung der Bewegung eines rein periodischen Systems handelt, sondern um die Einwirkung des Feldes auf eine schon mit einer Störung behaftete periodische Bewegung, welche Einwirkung ein Problem darbietet, das gewissermaßen der Einwirkung einer schwachen elektrischen Kraft auf die Feinstrukturkomponenten der Wasserstofflinien ähnlich ist. In Analogie zu dem, was über diese Frage gesagt wurde, läßt sich die Wirkung eines elektrischen Feldes auf die Serienspektra der Elemente direkt mittels einer Untersuchung der vom Felde hervorgerufenen Störungen in der Bewegung des äußeren Elektrons behandeln, und, wie es in einer bald erscheinenden Fortsetzung meiner oben erwähnten Abhandlung in der Kopenhagener Akademie gezeigt wird, scheint es, daß man in dieser Weise ein Verständnis von den interessanten und reichhaltigen Beobachtungen von Stark und anderen erhalten kann.

* * *

Wie aus dem Obigen hervorgeht, ist es möglich gewesen, einen gewissen allgemeinen Einblick in das Zustandekommen der Serienspektren von dem Typus des Natriumspektrums zu erhalten. Die Schwierigkeiten, denen man begegnet, in einem Versuch das Spektrum eines gegebenen Elementes in Einzelheiten zu erklären, zeigen sich aber sehr deutlich schon bei der Frage nach dem *Spektrum des Heliums*, das das auf Wasserstoff folgende Element ist, und dessen neutrales Atom nur zwei Elektronen enthält. Bekanntlich zeigt das Spektrum dieses Elementes insofern einen einfachen Bau, als es aus einfachen Linien besteht oder jedenfalls aus Doppellinien mit sehr kleinem Komponentabstand. Man findet aber, daß die Linien in zwei Gruppen zerfallen, deren jede durch Formeln vom Typus (14) beschrieben werden kann und die man gewöhnlich als das (Ortho-) Helium- und das Parheliumspektrum bezeichnet; während das letztere aus einfachen Linien besteht, enthält das erstere die erwähnten engen Dublets. Dieser Befund, daß Helium im Gegensatz zu den Alkalimetallen zwei vollständige Serienspektren des Rydbergschen Typus besitzt, die keine wechselseitigen Kombinationen aufweisen, war derart überraschend, daß man zuzeiten zu der Auffassung geneigt war, daß man es im Helium mit einem Gemisch von zwei Elementen zu tun habe. Ein solcher Ausweg steht indessen nicht mehr offen, weil es in der betreffenden Gegend des periodischen Systems keinen Platz mehr gibt für ein neues Element, oder, richtiger ausgedrückt, für ein Element mit einem neuen Spektrum. Die Erklärung für die Anwesenheit von zwei Spektra kann indessen darauf zurückgeführt werden, daß man es

in den den Serienspektren entsprechenden stationären Zuständen mit einem System zu tun hat, das nur ein inneres Elektron besitzt, und wo infolgedessen die Bewegung des inneren Systems, in der Abwesenheit des äußeren Elektrons, rein periodisch sein wird und daher sehr leicht durch äußere Kräfte gestört werden kann.

Um diesen Punkt zu erläutern, müssen wir einen Augenblick auf die Frage nach den bei dem Zustandekommen eines Serienspektrums in Betracht kommenden stationären Zuständen näher eingehen. Wie erwähnt, müssen wir annehmen, daß in diesen Zuständen ein Elektron sich in einer Bahn außerhalb des Kernes und der anderen Elektronen bewegt. Man konnte sich nun denken, daß im allgemeinen eine Anzahl verschiedener Gruppen von solchen Zuständen in Betracht kommen könnte, von denen eine jede einem verschiedenen stationären Zustand des inneren Systems für sich allein betrachtet entspricht. Eine nähere Überlegung zeigt indessen, daß bei gewöhnlichen Anregungsbedingungen diejenige unter diesen Gruppen bei weitem die größte Wahrscheinlichkeit für sich hat, bei welcher die Bewegung der inneren Elektronen dem „normalen“ Zustand des inneren Systems entspricht, d. h. dem stationären Zustande dieses Systems, welcher die kleinste Energie besitzt. Zunächst ist die Energie, die erforderlich ist, um das innere System aus seinem normalen Zustande in einen anderen stationären Zustand überzuführen, im allgemeinen sehr groß, verglichen mit der Energie, die erforderlich ist, von dem normalen Zustande des neutralen Atomes aus ein Elektron in eine stationäre Bahn von größeren Dimensionen überzuführen. Ferner ist das innere System im allgemeinen nur in seinem normalen Zustande einer permanenten Existenz fähig und daher imstande, den Verlauf der Anlagerung des äußeren Elektrons und die mit diesem Vorgange verknüpften Strahlungsprozesse abzuwarten. Nun wird die Konfiguration eines Atomsystems in seinen stationären Zuständen und also auch in dem normalen Zustande im allgemeinen vollständig bestimmt sein, und wir dürfen daher erwarten, daß das innere System unter Einfluß der Kräfte, die von der Anwesenheit des äußeren Elektrons herrühren, im Laufe der Zeit nur kleine Änderungen erleiden kann. Infolgedessen müssen wir uns vorstellen, daß der Einfluß des inneren Systems auf die Bewegung des äußeren Elektrons im allgemeinen einen ähnlichen Charakter haben wird wie die Störungen, die von einem konstanten äußeren Felde auf die Bewegung des Elektrons in dem Wasserstoffatom ausgeübt werden, und wir müssen deshalb das Vorkommen eines Spektrums erwarten, das einer Gesamtheit von Spektraltermen entspricht, die im allgemeinen eine zusammenhängende Gruppe bilden,



wenn auch in Abwesenheit von äußeren störenden Kräften nicht jede Kombination zwischen je zwei Termen dieser Gesamtheit dem Auftreten einer Spektrallinie entspricht. Bei der Frage nach dem Heliumspektrum gestaltet die Sache sich aber anders, indem wir, wie erwähnt, es hier mit einem inneren System zu tun haben, das nur ein Elektron enthält, dessen Bewegung bei Abwesenheit des äußeren Elektrons rein periodisch ist, wenn man von den kleinen Änderungen in der Keplerbewegung absieht, die von der Variation der Masse des Elektrons mit seiner Geschwindigkeit bedingt ist. Infolgedessen wird die Gestalt der Bahn in den stationären Zuständen des inneren Systems für sich allein betrachtet nicht bestimmt sein, oder genauer ausgedrückt, die Stabilität der Bahn ist — selbst wenn Rücksicht auf die Veränderlichkeit der Masse genommen wird — so gering, daß kleine äußere Kräfte imstande sind, die Exzentrizität im Laufe der Zeit um einen endlichen Betrag zu ändern. Im Falle des Heliumatomes öffnet sich deshalb eine Möglichkeit für die Existenz von mehreren Gruppen von stationären Zuständen, für welche die Energie des inneren Systems angenähert dieselbe ist, während die Gestalt der Bahn des inneren Elektrons und ihre Lage relativ zur Bewegung des äußeren Elektrons wesentlich verschieden sind in solcher Weise, daß keine Übergänge zwischen Zuständen innerhalb verschiedener Gruppen, selbst in Anwesenheit von äußeren Kräften möglich sind, so wie es die Beobachtungen am Heliumspektrum verlangen.

Diese Betrachtungen führen direkt zur Fragestellung nach der Art der Störungen in der Bahn des inneren Elektrons im Heliumatom, die von der Anwesenheit des äußeren Elektrons herrühren. Eine Diskussion des Heliumspektrums, welche auf eine Untersuchung dieser Frage sich stützt, ist neuerdings von Landé gegeben. Wenn auch die Resultate dieser Arbeit in mehrfacher Hinsicht sehr interessant sind, besonders mit Hinblick auf den Nachweis des großen rückwirkenden Einflusses auf die Bewegung des äußeren Elektrons, welche von den von seiner Anwesenheit herrührenden Störungen der inneren Bahn hervorgerufen wird, können sie doch kaum als eine befriedigende Erklärung des Heliumspektrums angesehen werden. Abgesehen von ernsthaften Einwendungen, die gegen seine Berechnungen der Bahnstörungen erhoben werden können, bereitet es im besonderen Schwierigkeiten, unter Heranziehung des Korrespondenzprinzips, von Landés Betrachtungen aus das Auftreten von zwei getrennten Spektren, die keine wechselseitigen Kombinationen aufweisen, zu verstehen. Um diese Tatsache zu erklären, scheint es notwendig, die Diskussion des Heliumspektrums auf eine tiefergehende Untersuchung der wechsel-



seitigen Störungen der äußeren und inneren Bahn zu stützen; diese Störungen geben nämlich für die beiden Partikeln des Heliumatoms zu Bewegungen Anlaß, deren Charakter sich als überaus verwickelt erweist, und zwar so, daß die stationären Zustände nicht festgesetzt werden können in direkter Anlehnung an die Methoden, die für bedingt periodische Systeme entwickelt worden sind. Mit einer solchen Untersuchung hat sich der Vortragende in gemeinsamer Arbeit mit Dr. Kramers in den letzten Jahren beschäftigt, und in einem Vortrage über Atomprobleme bei Gelegenheit des holländischen natur- und medizinwissenschaftlichen Kongresses in Leiden, April 1919, gab ich eine kurze Mitteilung von den Resultaten unserer Berechnungen über das betreffende Störungsproblem und von der Erforschung gewisser ausgezeichneter Klassen von Bewegungen, zu denen wir dabei geführt waren, und die bei der Erklärung des Heliumspektrums von Bedeutung sein möchten. Wegen äußerer Umstände sind wir bisher verhindert gewesen, unsere Berechnungen zu veröffentlichen; in der nächsten Zukunft hoffen wir aber über dieselben und über das Licht, das sie auf das Heliumspektrum zu werfen scheinen, zu berichten.

Wenn wir zu den Spektren von Elementen höherer Atomnummern übergehen, sind wir insoweit einer einfacheren Aufgabe gegenübergestellt, als das innere System in seinem normalen Zustande besser definiert ist als im Falle des Heliums. Andererseits wächst natürlich die Schwierigkeit des mechanischen Problems mit der Anzahl der Partikeln im Atome. Ein Beispiel hierfür bekommen wir schon im *Spektrum des Lithiums*, dessen Atom im neutralen Zustande drei Elektronen enthält. Was die Spektralterme dieses Spektrums anbelangt, sind die Abweichungen von den entsprechenden Spektraltermen des Wasserstoffs sehr gering für das variable Glied der Hauptserie ($k = 2$) und der diffusen Nebenserie ($k = 3$); dagegen sehr bedeutend für das variable Glied der scharfen Nebenserie ($k = 1$). Diese Tatsache ist sehr verschieden von dem, was man erwarten sollte, wenn es möglich wäre, die Wirkung der inneren Elektronen durch eine mit dem Abstand in einfacher Weise variierende Zentralkraft zu beschreiben, und muß dem Umstande zugeschrieben werden, daß für die Bahnen des äußeren Elektrons in den stationären Zuständen, die den letzterwähnten Termen entsprechen, der Parameter, der in erster Annäherung durch Formel (25) gegeben ist, nur wenig größer ist als die linearen Abmessungen der Bahnen der inneren Elektronen. In der Berechnung der Drehungszahl der großen Achse der Bahn des äußeren Elektrons in den betreffenden stationären Zuständen, welche Drehungszahl nach dem Korrespondenzprinzip für die Abweichung der Spektralterme von den

entsprechenden Wasserstofftermen als maßgebend anzusehen ist, scheint es daher notwendig, die wechselseitigen Wirkungen aller drei Elektronen auf ihre Bewegungen in Einzelheiten in Betracht zu ziehen, jedenfalls für den Teil der Umlaufszeit des äußeren Elektrons, wo dieses den beiden anderen Elektronen sehr nahe ist. Selbst wenn wir annehmen, daß wir mit dem normalen Zustande des inneren Systems in der Abwesenheit des äußeren Elektrons — der dem normalen Zustande des neutralen Heliumatoms analog zu erwarten ist — schon vollständig bekannt wären, würde die genaue Durchrechnung dieses mechanischen Problems offenbar eine außerordentlich schwierige Aufgabe bilden.

Betrachten wir die Spektren von Elementen mit noch höheren Atomnummern, so wird das mechanische Problem, dessen Lösung zur Beschreibung der Bewegung in den stationären Zuständen erforderlich ist, immer schwieriger, wie es auch angedeutet wird durch die außerordentliche Verwickeltheit in dem Bau mancher beobachteten Spektren. Auch für die Spektren mit dem einfachsten Bau, nämlich diejenigen der Alkalimetalle, deutet die Tatsache, daß die Serienlinien nicht einfach sind, sondern aus *Doppellinien* bestehen, deren Komponentabstand stark mit der Atomnummer wächst, darauf hin, daß wir es mit Systemen zu tun haben, wo die Bewegung des äußeren Elektrons im allgemeinen einen etwas mehr verwickelten Charakter besitzt als eine einfache Zentralbewegung, in solcher Weise, daß wir mit einer mehr komplizierten Gesamtheit von stationären Zuständen zu rechnen haben. Daß wir aber z. B. im Natriumatom mit Paaren von stationären Zuständen zu tun haben, in welchen die große Achse und der Parameter der Bahn des äußeren Elektrons innerhalb eines jeden Paares angenähert durch die Formeln (17) und (25) gegeben sind, wird nicht nur angedeutet durch die gleichartige Rolle, welche die beiden Zustände im Spektrum spielen, so wie wir es bei der Erörterung der Versuche über Resonanzstrahlung des Natriumdampfes gesehen haben, sondern dies zeigt sich auch in sehr lehrreicher Weise bei der eigentümlichen Wirkung von magnetischen Feldern auf die betrachteten Doppellinien. Diese Wirkung besteht darin, daß für kleine Feldstärke jede Komponente einen sogenannten *anomalen Zeemaneffekt* aufweist, der bekanntlich in einer von dem Lorentz-Triplet verschiedenen Aufspaltung in eine größere Anzahl von scharfen Komponenten besteht, während für wachsende Feldstärke dieser Effekt, wie zuerst von Paschen und Back beobachtet wurde, sich auf eine Weise ändert, die man als ein allmähliches Verschmelzen der beiden Dubletkomponenten zu einer einfachen Serienlinie mit einem normalen Zeemaneffekte beschreiben kann.

Das Phänomen des Einflusses eines magnetischen Feldes auf die Doppellinien der Alkalispektren hat nicht nur Interesse in Verbindung mit den vorhergehenden Betrachtungen, weil es die innige Zusammengehörigkeit der Komponenten zeigt und dadurch eine Stütze liefert für die Realität der einfachen Erklärung der allgemeinen Struktur der Spektren der Alkalimetalle, sondern es legt — jedenfalls wenn man sich auch hier auf das Korrespondenzprinzip verlassen darf — ein unzweideutiges Zeugnis davon ab, daß die Wirkung eines äußeren magnetischen Feldes auf die Bewegung der Elektronen in den Atomen der Alkalimetalle nicht, wie bei der Betrachtung des Zeemaneffektes der Wasserstofflinien angenommen, einfach aus der Überlagerung einer gleichmäßigen Rotation von der durch Formel (24) gegebenen Umlaufszahl auf eine mögliche stationäre Bewegung in Abwesenheit des Feldes bestehen wird. Dies würde nämlich dem Korrespondenzprinzip gemäß immer zu einem normalen Zeemaneffekt für jede Komponente der Doppellinien Anlaß geben. In diesem Zusammenhange muß erstens darauf aufmerksam gemacht werden, daß der Unterschied zwischen der einfachen Wirkung eines magnetischen Feldes, der, wie oben erwähnt, für die Feinstrukturkomponenten der Wasserstofflinien nach der Theorie zu erwarten ist und der beobachteten Wirkung auf die Alkalidublets keineswegs als ein Widerspruch aufzufassen ist; so sind, wie wir gesehen haben, die Feinstrukturkomponenten nicht den einzelnen Dubletkomponenten analog, sondern jede einzelne Feinstrukturkomponente entspricht nach der Theorie der Gesamtheit von Komponenten (Dublet, Triplet), die eine der Serienlinien im Rydbergschen Schema ausmacht, und das Auftreten des von Paschen und Back beobachteten Effektes für starke Felder ist daher eben als eine starke Stütze für die theoretische Voraussage der Wirkung des magnetischen Feldes auf die Feinstrukturkomponenten der Wasserstofflinien anzusehen. Was weiter die „anomale“ Wirkung von kleinen Feldern auf die Dubletkomponenten anbelangt, scheint es nicht notwendig, den Grund dazu etwa in einem Versagen der üblichen elektrodynamischen Gesetze für die Beschreibung der Bewegung des äußeren Elektrons in den stationären Zuständen zu suchen, sondern sie scheint vielmehr mit einer Wirkung des Magnetfeldes auf das Zustandekommen des feineren Zusammenspiels zwischen der Bewegung der inneren und äußeren Elektronen in diesen Zuständen, die für das Auftreten der Doppellinien als verantwortlich anzusehen ist, verknüpft zu sein. Man sieht, wie eine solche Vorstellung vielleicht nicht ganz fremd der sogenannten „Kopplungstheorie“ gegenübersteht, durch welche Voigt imstande war, allerdings nur in



formaler Weise, von den Einzelheiten des anomalen Zeemaneffektes Rechenschaft zu geben. Man möchte sogar erwarten, daß es möglich sein wird, eine Theorie für diese Effekte auf dem Boden der Quantentheorie aufzubauen, die — dem grundsätzlichen Unterschiede in den Vorstellungen über die Atomstruktur und über den Strahlungsvorgang zum Trotze — eine entsprechende formale Analogie mit der Voigtschen Theorie aufweist, wie die im vorhergehenden besprochene Theorie des normalen Zeemaneffektes mit der ursprünglichen von Lorentz auf dem Boden der klassischen Elektrodynamik entwickelten Theorie. Die Zeit gestattet mir leider nicht, näher auf dieses interessante Problem einzugehen, und ich möchte mir nur erlauben, auf die oben erwähnte Fortsetzung meiner Abhandlung in der Kopenhagener Akademie hinzuweisen, die eine allgemeine Diskussion sowohl über die Frage nach dem Zustandekommen der Serienspektren und den Wirkungen von elektrischen und magnetischen Feldern auf die Linien dieser Spektren enthalten wird, als auch über die Schlüsse über andere mit dem Atombau zusammenhängende Probleme, welche es möglich scheint auf Grund einer Betrachtung der Spektren zu ziehen.

* * *

Im vorhergehenden bin ich absichtlich nicht näher auf die Frage nach dem *Baue der Atome und der Moleküle* eingegangen, obwohl sie mit einer Theorie des Entstehens der Spektren wie die behandelte natürlich am innigsten zusammenhängt. Eine Aufforderung, die Ergebnisse, die man von den Spektren in dieser Hinsicht ziehen kann, auszunutzen, bekommt man schon direkt aus der einfachen Theorie des Wasserstoffspektrums, denn es zeigt sich z. B., daß der Wert für die große Achse der Elektronenbahn, die dem normalen Zustande ($n = 1$) des Wasserstoffatoms entspricht, von derselben Größenordnung ist wie die Werte, die man für die Abmessungen von Atomen mit Hilfe der kinetischen Gastheorie aus den Eigenschaften der Gase hergeleitet hat. Bei Gelegenheit seiner ersten Abhandlung über diesen Gegenstand hat der Vortragende da auch versucht, einige Grundzüge einer Theorie für den Bau der Atome der Elemente und der Moleküle chemischer Verbindungen zu skizzieren. Diese Theorie war auf einer einfachen Verallgemeinerung der Resultate für die stationären Zustände des Wasserstoffatoms, die man aus dem Spektrum erhält, begründet und ihre Folgerungen wurden in mehreren Hinsichten durch Versuchsergebnisse gestützt, besonders im Hinblick auf die allgemeine Weise, in welcher sich die Eigenschaften der Elemente mit steigender Atomnummer ändern, und die am deutlichsten

in den von Moseley entdeckten Gesetzmäßigkeiten in den Röntgenspektren zutage tritt. Ich möchte aber die Gelegenheit hier benutzen, um zu sagen, daß von dem Standpunkte der neueren Entwickelung der Quantentheorie aus gesehen — sowohl mit Rücksicht auf die Ausbildung von Methoden zur Festsetzung der stationären Zustände als auf die Heranziehung des Problems der Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Übergänge zwischen diesen Zuständen, als auch auf die Diskussion der Grenzen für die Anwendbarkeit der Mechanik — manche von den in der erwähnten Theorie gemachten spezielleren Annahmen sicherlich in Einzelheiten geändert werden müssen, wie es auch von verschiedenen Seiten auf Grund mangelhafter Übereinstimmung der Theorie mit Versuchsresultaten hervorgehoben worden ist. So scheint es nicht mehr möglich, die zur Orientierung damals eingeführte Annahme zu rechtfertigen, daß in dem normalen Zustande die Elektronen sich in geometrisch besonders einfachen Bahnen, wie „Elektronenringen", bewegen. Betrachtungen über die Stabilität der Atome und Moleküle gegen äußere Einwirkungen und über die Möglichkeit der Bildung eines Atoms durch sukzessive Anlagerung der einzelnen Elektronen nötigen uns zu verlangen, erstens, daß die in Betracht kommenden Konfigurationen der Elektronen nicht nur in mechanischem Gleichgewicht sind, sondern auch eine gewisse Stabilität im Sinne der Forderungen der gewöhnlichen Mechanik besitzen müssen, und zweitens, daß die benutzten Konfigurationen so beschaffen sein müssen, daß Übergänge zu diesen von anderen stationären Zuständen des Atoms aus möglich sind. Diese Forderungen sind im allgemeinen nicht von solchen einfachen Konfigurationen wie Elektronenringen erfüllt und zwingen uns, nach verwickelteren Bewegungsmöglichkeiten umzuschauen. Es wird indessen nicht möglich sein, hier auf diese bisher noch offene Fragen näher einzugehen, und ich muß mich damit begnügen, auf die Diskussion in der eben erwähnten bald erscheinenden Abhandlung hinzuweisen. Zum Schluß möchte ich aber gern nochmals betonen, daß ich in diesem Vortrage lediglich beabsichtigt habe, gewisse der Theorie der Spektren zugrunde liegende Gesichtspunkte hervorzuheben. Im besonderen war es mein Bestreben, zu zeigen, daß es, trotz der grundsätzlichen Abweichungen zwischen diesen Gesichtspunkten und den üblichen Vorstellungen über die Strahlungsphänomene, doch möglich scheint, auf Grund der allgemeinen Korrespondenz zwischen dem Spektrum und der Bewegung im Atome diese Vorstellungen gewissermaßen als Richtschnur bei der Erforschung der Spektren zu benutzen.

Über die Ausbildung der Röntgenserien mit wachsender Ordnungszahl.

Von **W. Kossel.**

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 24. Juli 1920.)

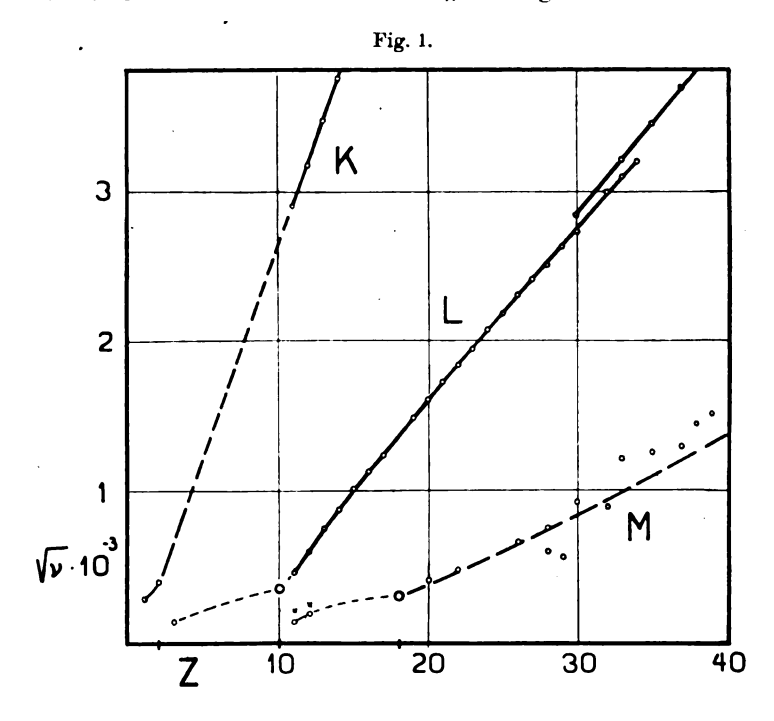
1. Der Erfahrung nach ist in der Bohrschen Form der Röntgenterme die wirksame positive Ladung stets kleiner als die Ladung des Kernes. Dies wird auf eine Abschirmung des Kernfeldes durch die Elektronen des Atominneren geschoben und macht sich dementsprechend beim L-Spektrum, dessen Entstehungsort ohne Zweifel vom Kern weiter entfernt ist, stärker bemerkbar, als bei K. Für den ganzen bisher untersuchten Verlauf beider Serien scheint diese Einwirkung mit genügender Genauigkeit durch je eine Konstante wiedergegeben werden zu können, die von der Kernladung abzuziehen ist. Der Wert der Konstanten beträgt jedenfalls im K-Term nur wenige Einheiten der Elementarladung, im L-Term ein Mehrfaches davon — so viel steht auch dann fest, wenn die Art, wie die ersten erfahrungsmäßigen (Moseleyschen) Frequenzausdrücke in Terme zu zerlegen sind, noch offen gelassen wird. Die Konstanz ist so zu verstehen, daß in diesen Atomen überall so viel Elektronen vorhanden sind, daß ihre Konfiguration in den innersten Teilen von Atom zu Atom ähnlich bleibt. Da die abzuziehende Größe rein als Winkelfunktion eingeht, ergibt Ähnlichkeit der Anordnung konstante Werte.

Hiernach wird es für die ganze Absolutdarstellung der Frequenzen und die daraus auf die Konfiguration der Elektronen zu ziehenden Schlüsse wichtig, wieweit diese Konstanz sich zu Elementen niederer Elektronenzahl erstreckt und welche Funktion an ihre Stelle tritt, sobald die Elektronenzahl so gering geworden ist, daß die Abschirmung von einem Atom zum nächsten sich ändert. Dies muß spätestens dann eintreten, wenn durch weitere Wegnahme von Elektronen der emittierende Mechanismus selbst angegriffen wird.

2. Eine unmittelbare Aussage hierüber besitzen wir bisher nur bei K. Hier war die Konstante der höheren Atomgewichte bei Moseley $= 1$, nach Sommerfeld ist sie im K-Term $= 1{,}6$, und die Konstanz scheint sich, nach dem genau linearen Verlauf von $\sqrt{\nu}$ mit der Ordnungszahl Z geurteilt, mindestens bis zum Na herab zu

erstrecken. Für H andererseits ist sie unbezweifelbar = 0, wie es dem reinen Feld des Kerns allein zukommt. He, bei dem einem einzigen Elektron im reinen Kernfeld eine Anregespannung der ersten Linie von 41 Volt zukäme, spricht bereits bei genau der halben Spannung, nämlich 20,5 Volt, an und zeigt damit, wie auch der Aufbau gedacht werden möge, jedenfalls eine beginnende Abschirmung. Stellt man (rein formal) mit dem Moseleyschen Ausdruck dar, so ist die vom Kern abzuziehende Größe hier 0,59, also bereits mehr wie die Hälfte des Endwertes. Zeichnet man die empirischen Werte für $\sqrt{\nu}$ (Figur: Kreise für die α-Linie), so zeigt der He-Wert bereits

Fig. 1.



deutlich, wie der bei H ohne Abschirmung begonnene Verlauf in den definitiven übergeht, der konstanter Abschirmung entspricht und deshalb nicht mehr in den Koordinatenursprung, sondern auf einen positiven Punkt auf der Abszissenachse zielt, der die in der Moseleyschen Darstellung abzuziehende Konstante angibt. Die spektroskopische Unzugänglichkeit des Gebietes zwischen He und Na verhindert uns hier, die Entwickelung des K-Ausdruckes im einzelnen weiter zu verfolgen. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß sie von dem angedeuteten Verlauf nennenswert abweicht.

3. Bedeutend deutlicher als bei K ist die allmähliche Entwickelung der Abschirmung bei L zu erwarten. Wir nahmen auf Grund der Valenzeigenschaften an, daß jeweils vom Alkali bis zum Edelgas sich ein einheitliches Elektronengebilde, eine „Schale" entwickele[1]), daß jede solche Schale bei höheren Atomgewichten weiterhin als Einheit bestehen bleibe und ihre Elektronenzahl und -anordnung nicht verändere, wenn weitere Schalen sich um sie herumlegen. Wir nahmen ferner an, daß diese selben Schalen die Quellen der Eigenstrahlungen der Atome sind[2]). Demnach haben wir zu erwarten, daß die Abschirmungsfunktion einer Eigenstrahlung jeweils von dem Edelgas an konstant bleibt, bei dem unserer Annahme nach die Schale vollendet wird, der sie zuzuordnen ist. Treten hingegen, wie vielfach angenommen worden ist, auch nach dem Edelgas noch Umordnungen ein — indem etwa Elektronen in die inneren Schalen hineinsinken —, so muß die Abschirmungsfunktion sich sprungweise ändern, oder der Verlauf der Eigenfrequenzen mit der Grundzahl einen Sprung zeigen.

4. Die Verhältnisse bei K lassen kaum die Annahme zu, daß nach He noch eine Diskontinuität auftrete, sind aber freilich, wie eben betrachtet wurde, nur sehr unvollständig bekannt.

Auch bei L hören die direkten Beobachtungen weit oberhalb (bei Zn, $Z = 30$) des Edelgases auf, mit dem die zugeordnete zweite Schale abgeschlossen wird, des Neons ($Z = 10$). Die Beziehung[3]):

$$\nu_{K\beta} = \nu_{K\alpha} + \nu_{L\alpha}$$

erlaubt aber, L-α so weit zu verfolgen, als K-β und K-α bekannt sind, d. h. — mit Hilfe der neuen Messungen von Hjalmar — bis zum Na ($Z = 11$) herab oder bis unmittelbar an das Neon selbst heran. Der [vermutlich der Feinstruktur von M zuzuschreibende][4]) „Defekt" der angeführten Beziehung kann, obwohl er sich natürlich bei einer Bestimmung von L-α bedeutend gröber äußert, als in K ($\nu_{L\alpha}$ wird einige Prozent zu niedrig), zunächst als unwesentlich außer acht gelassen werden. Um seine Größe zu zeigen, ist in der Figur im oberen Teil der „L"-Kurve das erste Stück des beobachteten Verlaufs von $\sqrt{\nu_{L\alpha}}$ gegeben und der aus $\nu_{L\alpha} = \nu_{K\beta} - \nu_{K\alpha}$ berechnete ein Stückchen darunter entlang geführt. Die Differenz ist geringfügig gegenüber dem Bereich, durch den wir so herabgeführt werden.

---

[1]) W. Kossel, Ann. d. Phys. **49**, 229, 1916.

[2]) Ebenda, S. 356.

[3]) W. Kossel, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 953, 1914.

[4]) ZS. f. Phys. **1**, 119, 1920.

Aus den Beobachtungen von Siegbahn und Stenström[1]) (Se bis K) und Hjalmar[2]) (Cl bis Na), die wir, um vom bekannten Gebiet ins unbekannte fortzuschreiten, nach fallenden Ordnungszahlen anordnen, erhalten wir die folgenden ν (in cm^{-1}):

	$\nu_{K\beta}$ $.10^{-6}$	$\nu_{K\alpha}$ $.10^{-6}$	$(\nu_{K\beta}-\nu_{K\alpha})$ $.10^{-4}$	$\sqrt{\nu_{L\alpha}}$ $.10^{-2}$		$\nu_{K\beta}$ $.10^{-6}$	$\nu_{K\alpha}$ $.10^{-6}$	$(\nu_{K\beta}-\nu_{K\alpha})$ $.10^{-4}$	$\sqrt{\nu_{L\alpha}}$ $.10^{-2}$
34 Se	100,705	90,580	1022,5	31,95	22 Ti	39,857	36,470	338,7	18,40
33 As	95,057	85,470	958,7	30,96	21 Sc	35,997	33,025	297,2	17,24
32 Ge	88,417	79,554	886,3	29,77	20 Ca	32,4044	29,8063	259,8	16,09
30 Zn	77,280	69,784	749,6	27,38	19 K	28,9939	26,7738	222,0	14,90
29 Cu	71,891	64,977	691,4	26,29	17 Cl	22,7583	21,2224	153,6	12,4
28 Ni	66,800	60,496	630,4	25,11	16 S	19,9237	18,6555	126,82	11,28
27 Co	61,996	56,148	584,8	24,18	15 P	17,2857	16,2821	100,36	10,2
26 Fe	57,208	51,867	534,1	23,11	14 Si	14,8386	14,0664	77,22	8,80
25 Mn	52,576	47,778	479,8	21,90	13 Al	12,5937	12,0201	57,36	7,59
24 Cr	48,100	43,783	431,7	20,78	12 Mg	10,4882	10,1340	35,42	5,95
23 V	43,840	40,032	380,8	19,51	11 Na	8,6273	8,4149	21,24	4,61

5. Wir werden schließlich zu so niedrigen Frequenzen geführt, daß wir das zwischen den letzten gemessenen Röntgenstrahlen und dem äußersten bisher zugänglichen Ultraviolett gelegene Gebiet nahezu völlig durchschreiten. Die letzte beobachtete L-Linie, bei Zink

$$\nu_{L\alpha} = 8\,097\,000 \text{ cm}^{-1},$$

ist noch etwa das 70fache der Rydberg-Frequenz, die berechnete des Na:

$$\nu = 212\,400 \text{ cm}^{-1}$$

nicht mehr ganz das Doppelte. Die Figur zeigt, daß sie schon etwa ebenso niedrig liegt, wie die erste He-Linie, in der Größenordnung 50 $\mu\mu$. Der Verlauf erscheint vollkommen stetig und nahezu linear. Obwohl die mitwirkenden Atomteile mehr und mehr an die Oberfläche treten, zeigt sich nirgends eine Diskontinuität und nur für die untersten Elemente eine ganz leichte Richtungsänderung, die sich ganz allmählich entwickelt und augenscheinlich einer stetig verlaufenden sekundären Einwirkung zuzuschreiben ist. Wir finden keinerlei Erscheinung, die die Annahme zuließe, daß bei einem Element nach dem Neon noch eine plötzliche Umordnung in den Elektronen des zweiten Ringes stattfände.

---

[1]) M. Siegbahn und W. Stenström, Phys. ZS. **17**, 48, 1916; zusammengefaßt: M. Siegbahn, Jahrb. d. Rad. **13**, 296, 1916.

[2]) Hjalmar, ZS. f. Phys. **1**, 439, 1920.

Unsere Erwartung, bis zum Na herab konstante Abschirmung oder linearen Verlauf von $\sqrt{\nu}$ mit Z zu finden, wird also bestätigt. Der L-Mechanismus erscheint vom Neon an vollendet und unveränderlich in seinem Aufbau. Der gegenüber dem späteren Verlauf etwas raschere Anstieg mit wachsendem Z, den die ersten Elemente nach Na zeigen, verdient, bei der guten Lage der Punkte, bemerkt zu werden. Nach unserer Annahme nämlich, daß die L-Schale bei Neon frei liegt, von Natrium bis Argon aber die nächste (dritte) Schale um sie herum aufgebaut wird, folgt, daß während dieser Periode jeder Zuwachs der positiven Kernladung innerhalb der L-Schale von einer Zunahme in der Zahl der unmittelbar außen herum lagernden negativen Ladungen begleitet wird. Das muß im selben Sinne wirken, wie die wachsende Kernladung, muß aber sein Ende finden, sobald die dritte Schale vollendet ist (bei Ar, $Z = 18$) und ihre Einwirkung konstant wird. In der Tat ist die leichte Krümmung des Anfangs um das Ende dieser Periode verschwunden und hat einem linearen Verlauf Platz gemacht, wie er der Wirkung der regelmäßig fortschreitenden Kernladung zukommt.

6. Daß der L-Mechanismus hinter dem Neon in seinem Aufbau unverändert bleibt, erscheint hiernach durch ein ganz neues Argument gestützt. Unsere frühere Annahme behauptete ferner, daß er erst mit dem Neon fertig wird. In diesem Falle kann das unerregte Neonatom keine weichere Eigenlinie besitzen, als den ersten Schritt von dieser Schale nach außen — oder als L-α. Bei Neon muß L-α mit der ersten anregbaren Linie identisch sein. Nach den Erfahrungen an He haben wir anzunehmen, daß der von Franck und Hertz[1]) an Ne gemessene Wert von 16 Volt die Anregespannung der weichsten Linie des Neonatoms ist. Die Frequenz, die dieser Energie entspricht, ist $12{,}8 \cdot 10^4\,\mathrm{cm}^{-1}$, schließt sich also in der Tafel dem Na und, wie in der Figur (großer Kreis) zu sehen, auch der Richtung nach den L-a-Werten an, die wir aus Siegbahns, Stenströms und Hjalmars K-Beobachtungen, also vom innersten Teil des Atoms her, berechnen. Da die Beobachtungen von Franck und Hertz als auf $\pm 0{,}5$ Volt genau gelten dürfen, ist es nicht übertrieben, nun an die in der Rechnung begangene Vernachlässigung des Defektes zu denken, da sich zeigt, daß die berechnete L-α-Kurve mit ihrem letzten etwas steileren Teil ebenso ein wenig unter den beobachteten Neonpunkt zielt, wie sie oben unter den beobachteten L-α-Frequenzen herläuft.

---

[1]) J. Franck und G. Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 34, 1913.

Es scheint demnach, daß beim Abwärtsgehen in den Grundzahlen der L tragende Mechanismus gerade da freigelegt wird, wo wir auf Grund der Valenzerscheinungen erwarten müssen, daß die zweite Elektronenschale frei an der Oberfläche liegt. Auch aus rein spektroskopischen Tatsachen kann nunmehr geschlossen werden, daß der Mechanismus, den wir nach den ganzen Zusammenhängen zwischen L und K als den zweiten von innen anzusehen haben, an dieser Stelle der äußerste, von außen zuerst angreifbare wird.

7. Wie sich der Aufbau der zweiten Elektronenschale vor dem Neon, solange sie noch unvollständig ist, gestaltet, können wir noch nicht übersehen, da es an experimentellen Unterlagen fehlt. Die Entwickelung muß sich über 8 Elemente erstrecken, und außer dem Neon haben wir nur für das erste einen Anhalt. Als erste Emission aus der zweiten Schale ist die Hauptserie des Li anzusehen, — ihr erstes Glied $1{,}5\,s - 2\,p$ also den L-α-Linien zuzuordnen (die Frage nach der Impulsquantenzählung — $1{,}5\,s$ sollte mit $n = 1$, der L-Term wegen seiner streng Sommerfeldschen Duplizität mit $n = 2$ gezählt werden — stellen wir aus Mangel an Material zurück, — sie wird gerade aus derartigen Zusammenhängen besser beurteilt werden können). Schon bei Be aber fehlt es an der nötigen Serienkenntnis. Es ist deshalb nur punktiert angedeutet, daß zwischen dem $1{,}5\,s$ von Li und den 16 Volt von Ne ein Zusammenhang besteht. Der Verlauf dieses Stückes ist nach oben konvex angedeutet, — in Anlehnung an den Verlauf, der sich bei gemeinsamer Anordnung auf einer Schale, etwa auf einem Ring —, elektrostatisch ergeben würde. — Von einer Ringanordnung mit konstanter Azimutalquantenzahl scheint freilich — das ergibt sich bei dieser Herabführung von L bis zu Na mit aller Schärfe — auf keinen Fall die Rede sein zu können, die Abschirmung ist auf einem Ring viel zu schwach — Ne und Na würden ein Mehrfaches der beobachteten Frequenz zeigen müssen. Der qualitative Verlauf eines Abschirmungsvorganges — relativ schwacher Anstieg, solange die Schale unvollendet ist und jeder Zuwachs der Kernladung gleichzeitig noch ein neues abstoßendes Elektron in unmittelbare Nähe bringt, und scharfe Wendung zu Anstieg nach einheitlicher Funktion, sobald die Schale vollendet ist und die weiter hinzukommenden Elektronen außen angelegt werden — ist ganz ausgesprochen vorhanden —, sogar ausgesprochener, als man nach den einfachsten Anordnungsvorstellungen für die Schale erwarten könnte.

8. Mit dem Beginn der nächsten äußeren Schale bei Na ($Z = 11$) gehört die weichste Linie des unerregten Atoms naturgemäß nicht



mehr der L-Schale, sondern dem äußeren Elektron zu: es ist die D-Linie, die als Resonanzlinie und Linie der kleinsten Anregespannung fungiert. Ihre Frequenz ist von den zu L gehörigen weit entfernt, sie ist (Kreispunkt) als der Anfang der M-Reihe anzusehen.

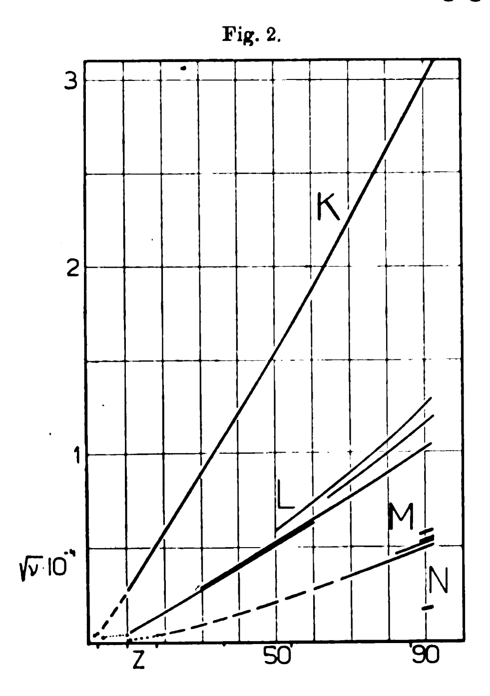
Über den Verlauf der M-Frequenzen bestehen nur für die schwersten Atome direkte Beobachtungen (bis zu $Z = 66$ herab). Über einen weit größeren Bereich (bis zu $Z = 41$ herab) gibt die Differenzbildung aus L: $\nu_{M\alpha} = \nu_{L\gamma} - \nu_{L\alpha}$ Auskunft. Der Anschluß an die Anfangsform (Ar, $Z = 18$) läßt sich auch mit Hilfe von L nicht erreichen, da es zu flach verläuft und schon zu weich wird — wir haben L selbst hier nur durch Rechnung erschließen können. Ein ganz roher — sehr roher — Anhalt wird durch $\nu_{K\gamma} - \nu_{K\beta}$ gegeben. Die angegebenen Werte (aus Hjalmar) streuen — als kleine Differenzen großer Zahlen — unvergleichlich mehr als unser Resultat für L. Ihr Verlauf aber führt doch wiederum ganz unverkennbar auf den Franck und Hertzschen Wert für Ar [12 Volt][1]), der in der Figur für $Z = 18$ eingetragen ist und den wir deshalb als α-Linie der ersten vollständigen M-Schale ansehen dürfen. Trotz der geringeren Schärfe des Materials dürfen wir auch hier den analogen Schluß ziehen, wie bei Ne: das Gebilde, das wir nach Beobachtung der Röntgenlinien als das dritte von innen her zu zählen haben, wird bei Ar das äußerste des ganzen Atoms. Als erste M-α-Linie überhaupt hat dann die Na-D-Linie zu gelten — als zweite das erste Glied der in Absorption beobachteten Einfachlinien — Hauptserie des Magnesiums, $\lambda = 2852$ Å. Beide sind als Kreise eingetragen. Beim Mg gibt es außerdem noch eine unmittelbar beobachtete Zahl für die Ablösespannung (Grenze der erwähnten Serie) (7,75 Volt, Foote und Mohler), die zusammen mit dem Na-Wert (5,13 Volt) eingetragen ist, da diese beiden Größen (erste Terme der „M-α"-Linien) vom erwarteten Anstieg mit der Entwickelung der Schale eine erste experimentelle Kunde geben.

9. Wir geben schließlich in der Figur 2 eine Übersicht davon, wie sich der Verlauf der Eigenstrahlungen der verschiedenen Atomschalen nun mit Hilfe der Ergänzungen ausnimmt, die wir hier zu geben versucht haben. Für K ist die Grenze gegeben, die Werte laufen hier, wenn man die praktisch vorhandene Koinzidenz mit γ benutzt, von $Z = 20$ (Ca) bis $Z = 92$ (Ur) durch. Dazu gehören die Ionisierungsspannung des He und für H die Rydbergzahl selbst. Bei L sind beide Grenzen gegeben (die beiden oberen Kurven), soweit

[1]) J. Franck und G. Hertz, l. c.

die mit ihnen koinzidierenden Linien es gestatten, als dritte Kurve folgt L-α, das weiter herab beobachtet ist (bis $Z = 30$) und durch den aus K-β — K-α berechneten Wert ergänzt wird, der wegen des Defektes etwas zu niedrig ist. Er führt, wie besprochen, bis zu Na herab, dort ist der Franck und Hertzsche Ne-Wert und schließlich die rote Hauptserienlinie des Li angeschlossen. Für M sind die drei Stenströmschen[1]) Grenzen, darunter das beobachtete M-α und dann wiederum das aus L bzw. K berechnete M-α angegeben. Hier ist

Fig. 2.



nahezu der ganze Verlauf gestrichelt, um auf die — selbst für die Genauigkeit dieser Zeichnung — geringere Sicherheit aufmerksam zu machen. Die untersten Punkte entsprechen wiederum denen der ersten Figur. Schließlich ist ein aus Stenströms M-Beobachtungen berechneter Wert einer N-Grenze für Uran eingetragen, der zeigt, daß die Wellenlängen dieser Serie etwa doppelt so groß sein müssen, als die für die K-Strahlung des Na — sie ist also vor der Hand unzugänglich. Die Anregespannung ist von der Größe 350 Volt. Der Verlauf der Kurve wäre hier vorn an die erste Hauptserienlinie des K anzuhängen (wozu noch eine Termschätzung bei Ca kommt), ent-

[1]) W. Stenström, Diss. Lund 1919.

behrt aber unterwegs jeder Stütze, so daß wir ihn weglassen. Wir haben hier außerdem bereits ein sehr verwickeltes Seriengebilde zu erwarten. — Die Ordnungszahlen der Edelgase sind, als die nach unserer Meinung für Ansatz und Fertigwerden der Eigenstrahlungsträger maßgebenden Punkte, durch Marken unter der Abszissenachse hervorgehoben.

10. Als das wesentliche Ergebnis unserer Betrachtungen sehen wir den Beweis an, daß bei Neon der zweitinnerste, bei Argon der drittinnerste Eigenstrahlungsmechanismus der weichste des ganzen Atoms ist. Damit ist der früher aus Valenzeigenschaften, insbesondere aus dem scharf elektronegativen Charakter der vor dem Edelgas stehenden Elemente gezogene Schluß auf den Schalenaufbau durch eine rein spektroskopische Schlußweise gestützt.

München, Physik. Inst. d. Techn. Hochschule, Juli 1920.

Zeitschrift für Physik

Herausgegeben von der

Deutschen Physikalischen Gesellschaft

als Ergänzung zu ihren „Verhandlungen“

unter der Redaktion von

Karl Scheel

Zweiter Band, Erstes Heft

1920

Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn

Braunschweig

Die Zeitschrift für Physik erscheint in zwanglosen Heften; je 30 Bogen bilden einen Band, mehr als jährlich 3 Bände werden zunächst nicht erscheinen. Preis des 1. Bandes ℳ 24.—.

☛ Infolge der erheblichen Steigerung der Herstellungskosten und des Portos muß der Preis für den 2. Band auf ℳ 32,— erhöht werden.

Für das Ausland wird der Preis in der Währung des betr. Landes berechnet.

Inhalt.

Beiträge für die „Zeitschrift für Physik“ werden an den Redakteur Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Karl Scheel, Berlin-Dahlem, Werderstr. 28, erbeten.



Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig

Die Wissenschaft

Sammlung von Einzeldarstellungen aus den Gebieten der Naturwissenschaft und der Technik, herausgegeben von Prof. Dr. Eilhard Wiedemann

Neue Auflage:

12. Jäger, Prof. Dr. G., **Die Fortschritte der kinetischen Gastheorie. 2.** verb. und vermehrte Auflage. Mit 11 Abbild. 1919. Geh. 7 ℳ, geb. 9 ℳ.

Neuere und neueste Bände:

32. Jesionek, Prof. Dr. A., **Lichtbiologie.** Die experimentellen Grundlagen der modernen Lichtbehandlung. 1910. Geh. 4 ℳ, geb. 4,80 ℳ.

33. Dessau, Prof. Dr. Bernh., **Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Legierungen.** Mit 82 Abbild. 1910. Geh. 7 ℳ, geb. 8 ℳ.

34. Pohl, Dr. Robert, **Die elektrische Fernübertragung von Bildern.** Mit 25 Abbildungen. 1910. Geh. 1,80 ℳ, geb. 2,50 ℳ.

35. Baedeker, Prof. Dr. K., **Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern.** (Leitung, Thermoelektrizität, Galvanomagnetische Effekte, Optik). Mit 25 Abbildungen. 1911. Geh. 4 ℳ, geb. 4,80 ℳ.

36. Scheel, Prof. Dr. K., **Grundlagen der prakt. Metronomie.** Mit 39 Abbild. 1911. Geh. 5,20 ℳ, geb. 6 ℳ.

37. Günther, Prof. Dr. S., **Vergleichende Mond- und Erdkunde.** Mit 23 Abbild. und 4 Tafeln. 1911. Geh. 5 ℳ, geb. 5,80 ℳ.

38. Laue, Dr. M., **Die Relativitätstheorie.** Erster Band: Das Relativitätsprinzip der Lorentztransformation. **3.** Auflage. Mit 24 Abbildungen. 1919. Geh. 9 ℳ, geb. 11,40 ℳ.

39. Müller, Aloys, **Das Problem des absoluten Raumes und seine Beziehung zum allgemeinen Raumproblem.** 1911. Geh. 4 ℳ, geb. 4,80 ℳ.

40. Schmidt, Ingenieur Fritz, **Die Leuchtgaserzeugung und die moderne Gasbeleuchtung.** Mit 63 Abbild. 1912. Geh. 2,50 ℳ, geb. 3,20 ℳ.

41. Lodge, Sir Oliver, **Der Weltäther.** Deutsch von H. Barkhausen. Mit 17 Abbild. im Text und 1 Tafel. 1911. Geh. 3 ℳ, geb. 3,60 ℳ.

42. Lampa, Professor Dr. Anton, **Wechselstrom-Versuche.** Mit 54 Abbild. 1911. Geh. 5 ℳ, geb. 5,80 ℳ.

43. Markau, Dr. K., **Die Telephonie ohne Draht.** Mit 103 Abbildungen. 1912. Geh. 4,50 ℳ, geb. 5,20 ℳ.

44. Bernstein, Professor Dr. Julius, **Elektrobiologie.** Die Lehre von den elektrischen Vorgängen im Organismus auf moderner Grundlage dargestellt. Mit 62 Abbildungen. 1912. Geh. 6 ℳ, geb. 6,80 ℳ.

45. Pohl, Dr. Robert, **Die Physik der Röntgenstrahlen.** Mit 72 Abbild. im Text und auf 1 Tafel. 1912. Geh. 5 ℳ, geb. 5,80 ℳ.

46. Martens, Prof. Dr. F. F., **Physikalische Grundlagen der Elektrotechnik.** Erster Band: Eigenschaften des magnetischen und elektrischen Feldes. Mit 253 Abbildungen. 1912. Geh. 7,20 ℳ, geb. 8 ℳ.

Zweiter Band s. Bd. 55.

Zu den vorstehenden Preisen tritt der Teuerungszuschlag.



47. Jacobi, Prof. Dr. Arnold, **Mimikry und verwandte Erscheinungen.** Mit 31 zum Teil farb. Abbildungen. 1913. Geh. 8 ℳ, geb. 8,80 ℳ.

48. Meyer, Kirstine, **Die Entwickelung des Temperaturbegriffs im Laufe der Zeiten, sowie dessen Zusammenhang mit den wechselnden Vorstellungen von der Natur der Wärme.** Aus dem Dänischen übersetzt von Irmgard Kolde und mit einem Vorwort von E. Wiedemann. Mit 21 Abbildungen. 1913. Geh. 4 ℳ, geb. 4,80 ℳ.

49. Konen, Prof. Dr. H., **Das Leuchten der Gase und Dämpfe mit besonderer Berücksichtigung der Gesetzmäßigkeiten in Spektren.** Mit 33 Abbildungen im Text und 1 Tafel. 1913. Geh. 12,50 ℳ, geb. 13,50 ℳ.

50. Drude, Prof. Dr. O., **Die Ökologie der Pflanzen.** Mit 80 eingedruckten Abbildungen. 1913. Geh. 10 ℳ, geb. 11 ℳ.

51. Bauer, Dr. Hugo, **Der heutige Stand der Synthese von Pflanzenalkaloiden.** 1913. Geh. 4,50 ℳ, geb. 5,20 ℳ.

52. de Haas-Lorentz, Dr. G. L., **Die Brownsche Bewegung und einige verwandte Erscheinungen.** Von der Verfasserin ins Deutsche übersetzt. 1913. Geh. 3,50 ℳ, geb. 4,20 ℳ.

53. Rosenthal, Prof. Dr. Werner, **Die tierische Immunität.** Mit einer Abbildung im Text. 1914. Geh. 6,50 ℳ, geb. 7,20 ℳ.

54. Study, Prof. Dr. E., **Die realistische Weltansicht und die Lehre vom Raume.** Geometrie, Anschauung und Erfahrung. 1914. Geh. 4,50 ℳ, geb. 5,20 ℳ.

55. Martens, Dr. F. F., **Physikalische Grundlagen der Elektrotechnik.** Zweiter Band: Dynamomaschinen, Transformatoren und Apparate für drahtlose Telegraphie. Mit 289 Abbild. 1915. Geh. 12,80 ℳ, geb. 14,— ℳ.

Erster Band s. Bd. 46.

56. Timerding, Prof. Dr. H. E., **Die Analyse des Zufalls.** Mit 10 Abbildungen. 1915. Geh. 5 ℳ, geb. 5,80 ℳ.

57. Lipschütz, Dr. Alexander, **Allgemeine Physiologie des Todes.** Mit 38 Abbildungen. 1915. Geh. 6 ℳ, geb. 6,80 ℳ.

58. von Linden, Prof. Dr. Gräfin, **Parasitismus im Tierreich.** Mit 102 Abbild. und 7 Tafeln. 1915. Geh. 8 ℳ, geb. 9,— ℳ.

59. Jänecke, Prof. Dr. Ernst, **Die Entstehung der deutschen Kalisalzlager.** Mit 24 Abbildungen. 1915. Geh. 4 ℳ, geb. 4,80 ℳ.

60. Wegener, Prof. Dr. Alfred, **Wind- und Wasserhosen in Europa.** Mit 1 Titelbild u. 85 Abbildungen. 1917. Geh. 12 ℳ, geb. 13,60 ℳ.

61. Sapper, Prof. Dr. Karl, **Geologischer Bau und Landschaftsbild.** Mit 16 Abbildungen. Geh. 7,20 ℳ, geb. 8,60 ℳ.

62. Müller, Dr. Aloys, **Die Referenzflächen des Himmels und der Gestirne.** Mit 20 Abbildungen. 1918. Geh. 5.60 ℳ., geb. 7,60 ℳ.

63. Dorno, Prof. Dr. C., **Physik der Sonnen- und Himmelsstrahlung.** Mit 16 Abbild. im Text und auf 3 farb. Tafeln. 1919. Geh. 6 ℳ, geb. 8 ℳ.

64. Walden, Prof. Dr. P., **Optische Umkehrerscheinungen (Waldensche Umkehrung).** Mit 6 Abbildungen. 1919. Geh. 10 ℳ, geb. 12 ℳ.

65. Geiger, H. und W. **Makower, Meßmethoden auf dem Gebiete der Radioaktivität.** Mit 61 Abbildungen. 1920. Geh. 6,— ℳ, geb. 10,— ℳ.

Weitere Bände befinden sich in Vorbereitung.

Zu den vorstehenden Preisen tritt der Teuerungszuschlag.



Zeitschrift für Physik

Herausgegeben von der

Deutschen Physikalischen Gesellschaft

als Ergänzung zu ihren „Verhandlungen"

unter der Redaktion von

Karl Scheel

Zweiter Band, Fünftes Heft

1920

Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn

Braunschweig

Die Zeitschrift für Physik erscheint in zwanglosen Heften; je 30 Bogen bilden einen Band, mehr als jährlich 3 Bände werden zunächst nicht erscheinen. Preis des 1. Bandes ℳ 24.—.

☞ Infolge der erheblichen Steigerung der Herstellungskosten und des Portos muß der Preis für den 2. Band auf ℳ 32,— erhöht werden.

Für das Ausland wird der Preis in der Währung des betr. Landes berechnet.



Inhalt.

Beiträge für die „Zeitschrift für Physik" werden an den Redakteur Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Karl Scheel, Berlin-Dahlem, Werderstr. 28, erbeten.





